

SÉRIE A, N° 228

N° D'ORDRE
845.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Étienne BARRAL

Docteur en Médecine, Pharmacien de 1^{re} classe
Chargé des fonctions d'agrégé à la Faculté de Médecine de Lyon

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR QUELQUES DÉRIVÉS SURCHLORÉS DU
PHÉNOL ET DU BENZÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 mai 1895, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

DITTE,
LIPPMANN, { *Examineurs.*

LYON

ANCIENNE IMPRIMERIE A. WALTENER ET C^{ie}

P. LEGENDRE & C^{ie}, Suc^{rs}

14, rue Bellecordière, 14

1895

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

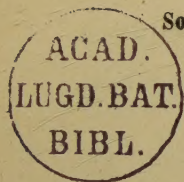
M. Étienne BARRAL

Docteur en Médecine, Pharmacien de 1^{re} classe
Chargé des fonctions d'agrégé à la Faculté de Médecine de Lyon

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR QUELQUES DÉRIVÉS SURCHLORÉS DU
PHÉNOL ET DU BENZÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 mai 1895, devant la Commission d'Examen.



MM. FRIEDEL, *Président.*

DITTE,
LIPPMANN, } *Examineurs.*

LYON

ANCIENNE IMPRIMERIE A. WALTENER ET C^{ie}

P. LEGENDRE & C^{ie}, Suc^{rs}

14, rue Bellecordière, 14

1895

ACADÉMIE DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

MM.

Doyen	DARBOUX	Géométrie supérieure.
Professeur honoraire	PASTEUR.	
	DE LACAZE-DUTHIERS	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	HERMITE	Algèbre supérieure.
	TROOST	Chimie.
	FRIEDEL	Chimie organique.
	TISSERAND	Astronomie.
	LIPPMANN	Physique.
	HAUTEFEUILLE	Minéralogie.
	BOUTY	Physique.
	APPELL	Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ	Mécanique physique et expérimentale.
Professeurs	PICARD	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ	Calcul des probabilités, Physique mathématique.
	YVES DELAGE	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	BONNIER	Botanique.
	DASTRE	Physiologie.
	DITTE	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS	Géologie.
	GIARD	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF	Astronomie.
Professeurs adjoints	CHATIN	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	JOLY	Chimie.
	PELLAT	Physique.
Secrétaire	FOUSSEREAU.	

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CH. FRIEDEL

MEMBRE DE L'INSTITUT

Hommage de respect et de reconnaissance

Étienne BARRAL.

RECHERCHES
SUR QUELQUES
DÉRIVÉS SURCHLORÉS
DU PHÉNOL ET DU BENZÈNE

INTRODUCTION

Les recherches qui font l'objet de ce travail ont été entreprises dans le but de déterminer la constitution d'un oxychlorure de carbone, C^6Cl^6O , obtenu pour la première fois par Langer (1) en chlorurant la pentachloraniline en suspension dans l'acide acétique cristallisable. Par analogie avec le dérivé bromé du phénol C^6Br^5O . Br de R. Bénédict (2), il lui a donné le nom de pentachlorophénol chloré ou hexachlorophénol, $C^6Cl^5.OCl$.

Peu de temps après, R. Bénédict et Schmit (3) obtenaient, une seule fois, une petite quantité d'un hexachlorophénol isomère β , fusible à 46° , en faisant passer pendant plusieurs jours du chlore dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique, tenant en suspension du pentachlorophénol pulvérisé.

R. Bénédict et Schmidt ont cherché à obtenir l'hexachlorophénol de Langer en versant dans un flacon plein de chlore une solution chaude de pentachlorophénol dans l'acide acéti-

(1) J. Liebig's *Annal. f. Chem.* — 215, 1882, p. 121.

(2) *Monatshefte f. Chem.* — I, 1880, p. 363.

(3) *Monatshefte f. Chem.* — IV, 1883, p. 604,

tique cristallisable ; mais, il s'est formé une substance plus chlorée, fusible à 102°, de composition $C^6Cl^{18}O$, qu'ils ont appelée hexachlorophénol chloré $C^6Cl^{15}.OCl.Cl^{12}$. Ces chimistes n'ont pas pu obtenir l'hexachlorophénol fusible à 106° ; du reste ils ont abandonné l'étude de ces deux corps, trop difficiles à créer.

Récemment, MM. Zincke et Schaum (1) n'ont pas réussi à préparer l'hexachlorophénol par chloruration du pentachlorophénol.

Dans ses recherches sur les dérivés chlorés de l'anisol, M. Hugounenq (2) a obtenu de nouveau l'hexachlorophénol de Langer, en chlorurant l'anisol en présence du pentachlorure d'antimoine ; sous l'influence de ce réactif, l'anisol est, tout à la fois, saponifié et chloruré ; il se produit de l'hexachlorophénol et du chlorure de méthyle plus ou moins chloré.

M. Hugounenq s'est borné à reproduire la formule de Langer et de Bénédict, non sans penser que cette formule de constitution est inexacte, et que ce corps peut être plutôt considéré comme une quinone ou un composé cétonique d'une nature particulière. Il termine son étude sur les anisols chlorés en disant de l'hexachlorophénol : « Ce corps paraît être un intermédiaire entre les phénols et les quinones, il mérite une étude spéciale et approfondie dont les résultats s'éloigneraient trop de ce travail ». Cette conception théorique lui paraissait si vraisemblable qu'il m'a conseillé de reprendre l'étude de ce corps d'une façon plus complète, pour essayer d'en donner la démonstration. Aussi, dans l'espoir de déterminer la constitution de l'hexachlorophénol et d'obtenir des dérivés nouveaux de cet oxychlorure de carbone singulier, j'ai entrepris, sur ses conseils, une série méthodique de recherches, dont les résultats sont décrits dans ce Mémoire, que j'ai divisé, pour la facilité de l'exposition, en quatre parties :

(1) *Berichte deutsch. Chem. Gesell.*, Mars 1894.

(2) *Ann. de Phys. et de Chimie*, XX. 1890.

I. — *Hexachlorophénol*, C^6Cl^6O , chlorure de pentachloro-cyclo-hexadiène-one 1-4.

II. — *Parabichlorure de benzène hexachloré*, C^6Cl^8 .

III. — *Constitution* du parabichlorure de benzène hexachloré, de l'hexachlorophénol et de la quinone.

IV. — *Octochlorophénols*, C^6Cl^8O , trichlorures de pentachloro-cyclo-hexadiène-one.

Ces recherches ont été faites au Laboratoire de Chimie médicale et pharmaceutique de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon, dont le directeur M. Hugounenq, m'a toujours prodigué ses conseils dévoués. Je prie MM. Cazeneuve et Hugounenq, professeurs à la Faculté de Médecine, de vouloir bien agréer mes remerciements pour l'affectueux intérêt qu'ils m'ont toujours témoigné et qui ne m'a jamais fait défaut.

PREMIÈRE PARTIE

HEXACHLOROPHÉNOL

I. — PROPRIÉTÉS

L'hexachlorophénol fond à 106°, d'après Langer ; plus exactement à 107° (M. Hugounenq), comme je l'ai vérifié plusieurs fois avec de l'hexachlorophénol très pur.

Insoluble dans l'eau, insipide, sans action sur le tournesol, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther ordinaire, il se dissout bien, surtout à chaud, dans le benzène, le chloroforme, le sulfure de carbone; la ligroïne et l'éther de pétrole le dissolvent peu à froid, beaucoup plus à l'ébullition. L'évaporation très lente de ces dissolutions, et surtout des solutions chloroformique ou sulfocarbonique, permet d'obtenir de très gros prismes jaunes, bien transparents; par des cristallisations successives, on obtient des cristaux presque incolores, mais moins beaux.

Ces cristaux, que l'on peut obtenir en prismes de plusieurs centimètres de longueur, appartiennent au système quadratique et ont été étudiés par M. Morel (in Thèse de M. Hugounenq⁽¹⁾).

(1) *Ann. de Physique et de Chimie*, XX, 1890.

M. Offret a constaté un clivage facile suivant les faces m (110) du prisme; il a eu l'obligeance de déterminer les propriétés optiques :

« Signe négatif (—)	
« Indice extraordinaire.....	$n_p = 1,668$
« Indice ordinaire.....	$n_g = 1,678$
« Biréfringence.....	$n_g - n_p = 0,010$

« Les cristaux, examinés aussi bien en lames qu'en solution, n'ont pas présenté le pouvoir rotatoire ».

La densité de l'hexachlorophénol, que j'ai déterminée par la méthode du flacon, est de 1,936 à la température de 18°.

L'analyse de l'hexachlorophénol, bien purifié par plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole, m'a donné les résultats suivants :

I. — Matière.....	0,4182
Chlorure d'argent.....	1,1933
II. — Matière	0,3409
Chlorure d'argent.....	0,9741
III. — Matière	0,5393
Eau.....	0,0061
Acide carbonique.....	0,4782

ou en centièmes :

	Trouvé :			Calculé pour : $C^6 Cl^6 O$
	I	II	III	
Cl.....	70,56	70,66	»	70,76
C.....	»	»	24,48	23,92
H	»	»	0,12	0,00

Langer et M. Hugounenq avaient obtenu :

	Langer :	M. Hugounenq :		Théorie pour : $C^6 Cl^6 O$
Cl.....	70,91	70,51	70,62	70,76
C	24,23	23,43	23,83	23,92
H	0,40	0,20	0,14	0,00

Ces analyses peuvent laisser un doute dans l'esprit, au sujet de la présence ou de l'absence de l'hydrogène; nous croyons cependant que ce corps ne renferme pas d'hydrogène, pour les raisons suivantes :

1° Il dégage du chlore, sans acide chlorhydrique et sans acide hypochloreux, lorsqu'on le chauffe au-dessus de 210° ;

2° Dans ces dernières conditions, il donne naissance à un corps, le perchlorodioxydiphénylène, $C^{12}Cl^8O^2$, qui n'a aucune action sur la solution de soude.

3° Avec la solution de potasse, il se forme de l'acide hypochloreux.

4° Cette solution de potasse ne l'attaque qu'après un temps assez long, surtout à chaud, tandis que les phénols se combinent rapidement.

Il ne paraît pas y avoir de doute sur le poids moléculaire de l'hexachlorophénol ; néanmoins, j'en ai fait la détermination par la méthode cryoscopique, dans le benzène et le bibromure d'éthylène :

1° Benzène.

Point de congélation du benzène	+ 5°,25
» » » après dissolution	+ 4°,08
Poids de benzène	30,1919
Substance.....	2,0455

d'où :

$$M = 49 \times \frac{2,0455 \times 100}{30,1919 \times 1,17} = 284$$

Calculé pour C^6Cl^6O 301

2° Bibromure d'éthylène.

Point de congélation du bibromure d'éthylène	+ 9°,82
» » » après dissolution	+ 8°,78
Poids de bibromure d'éthylène.....	53,4994
Substance	1,4250

d'où :

$$M = 118 \times \frac{1,425 \times 100}{53,4994 \times 1,04} = 302,2$$

Calculé pour C^6Cl^6O 301

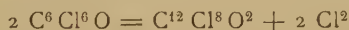
La solution alcoolique d'azotate d'argent, mélangée à une dissolution d'hexachlorophénol, précipite du chlorure après quelques minutes d'ébullition ; cette réaction provient de la formation d'acide chlorhydrique par décomposition de l'hexachlorophénol, sous l'influence de l'alcool.

Chauffé avec de la poudre de zinc, l'hexachlorophénol se décompose avec déflagration vers 210° et, malgré la présence du zinc, du chlore libre se dégage ; les produits sont les mêmes que si la réaction avait lieu sous l'influence de la chaleur seule.

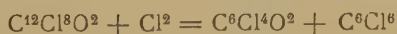
La solution aqueuse et concentrée de potasse réagit lentement à froid, plus rapidement à chaud, sur le produit bien pulvérisé ; elle le dissout en le colorant en rouge. Il se forme de l'acide hypochloreux et du pentachlorophénol (M. Hugounenq):



Sous l'influence de la chaleur, l'hexachlorophénol est décomposé dès 210° : il se dégage du chlore pur, sans oxygène ni acide hypochloreux (M. Hugounenq) (2), et il reste un produit solide, d'où le benzène permet d'extraire environ 5 % de chlorure de Julin ; le produit principal de la réaction, soluble à chaud dans les xylènes, est du perchlorodioxydiphénylène, $\text{C}^{12}\text{Cl}^8\text{O}^2$, fusible à 315-323°. La réaction qui donne naissance à cette substance est représentée par l'équation :



Le perchlorodioxydiphénylène est d'une très grande stabilité ; cependant, mélangé à du pentachlorure d'antimoine et chauffé à haute température dans un courant de chlore, il se transforme en quinone tétrachlorée et benzène hexachloré (M. Hugounenq):



(1) *Berichte d. deutsch. Chem. Gesell.*, Mars 1894, p. 537.

(2) *Ann. de Physique et de Chimie*, XX, 1890.

II. — FORMATION DE L'HEXACHLOROPHÉNOL.

1° PAR LE PHÉNOL ET LE PENTACHLORURE D'ANTIMOINE.

En faisant passer un courant de chlore dans de l'anisol additionné de perchlorure d'antimoine, M. Hugounenq a, tout à la fois, saponifié cet éther et chloruré le phénol; il se dégage, en effet, du chlorure de méthyle et il se forme le corps C^6Cl^6O . Il était donc très probable que le phénol pouvait être transformé en hexachlorophénol fusible à 107° , malgré les essais négatifs de Bénédict et Schmidt (1).

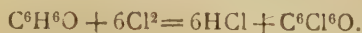
A la suite de plusieurs insuccès, je me suis rapidement aperçu que la chloruration du phénol en présence du chlorure d'antimoine est loin d'être facile; j'aurais même pu douter de la possibilité de cette préparation, si de petits cristaux d'hexachlorophénol, péniblement séparés des matières visqueuses et noirâtres qui formaient la majeure partie des produits obtenus, ne m'avaient montré que le phénol pouvait être transformé en hexachlorophénol. Il était donc nécessaire de rechercher et d'étudier les causes de ces insuccès, afin d'arriver à une méthode pratique et régulière de préparation de l'hexachlorophénol.

Dans la série des transformations du phénol, il se produit, en effet, du pentachlorophénol, fusible seulement à $185-186^{\circ}$, tandis que l'hexachlorophénol est détruit, dès la température de 140° , en présence du pentachlorure d'antimoine. D'autre part, l'emploi de dissolvants neutres destinés à maintenir le produit à l'état liquide, ne donnant pas de bons résultats, j'ai dû chercher à opérer la transformation de la masse solide de pentachlorophénol, malgré l'obstruction fréquente des tubes.

A la suite d'un grand nombre d'expériences dans lesquelles

(1) *Monatshefte f. Chemie*; IV, 1883, p. 604.

J'ai fait varier les différents facteurs, il m'a été possible de déterminer les conditions dans lesquelles l'opération doit s'effectuer, pour obtenir, en hexachlorophénol pur, un rendement se rapprochant de 80 % de la quantité que l'on obtiendrait théoriquement, si tout le phénol était uniquement transformé en hexachlorophénol, d'après l'équation :



1° Le pentachlorure d'antimoine ne doit pas être ajouté directement au phénol, dès le début de l'opération ; mais, il faut l'incorporer au phénol déjà transformé en dichlorophénol, de préférence en trichlorophénol. En versant, au contraire, le pentachlorure d'antimoine directement dans le phénol, il se produit une vive réaction, la substance prend une coloration rouge noirâtre et il se forme ultérieurement une assez forte proportion de matières goudroneuses, qui rendent la purification difficile et diminuent beaucoup le rendement.

2° L'addition de pentachlorure d'antimoine doit se faire dans la proportion de 4 à 5 % du phénol employé ; au-dessous de 4 % la chloruration se fait mal, tandis qu'au dessus de 5 %, la quantité des produits goudroneux et de perchlorodioxydiphénylène est augmentée.

On peut aussi employer le trichlorure d'antimoine ; celui-ci devra être parfaitement sec pour éviter la formation de chloranile.

3° *La température ne doit pas dépasser 135°*, malgré la formation d'un corps intermédiaire, le pentachlorophénol, fusible seulement à 185-186°. Il est même préférable d'opérer la chloruration du pentachlorophénol à 115-120°, afin d'augmenter le rendement.

Au-dessus de 140°, sous l'influence du chlore et du pentachlorure d'antimoine, l'hexachlorophénol se décompose plus ou moins complètement en perchlorodioxydiphénylène, chlorure de Julin et produits incristallisables. Cette décomposition, qui est ordinairement faible entre 140-150°, se produit

parfois brusquement : on entend un crépitement et la température s'élève rapidement de dix, vingt et même trente degrés ; dans ce cas, la préparation est complètement manquée ; on n'obtient qu'une masse presque insoluble dans la ligroïne et le benzène, ne contenant pas d'hexachlorophénol ; elle ne renferme, comme corps cristallisables, que du perchlorodioxydiphénylène et du pentachlorophénol.

Pour me rendre compte de l'action spéciale de la chaleur, du chlore et du pentachlorure d'antimoine, j'ai mis le même poids (30 gr.) d'hexachlorophénol dans trois tubes (*a*, *b*, *c*) ; l'un d'eux (*b*) a été rempli de chlore gazeux, dans un autre (*c*) j'ai versé 10 o/o de pentachlorure d'antimoine. Les trois tubes ont été fermés à la lampe et chauffés à 160-165° pendant vingt heures.

a). Le produit du tube ne contenant que de l'hexachlorophénol est entièrement soluble dans le benzène ; la solution abandonne par évaporation, de gros cristaux d'hexachlorophénol imprégnés d'une très petite quantité d'une matière huileuse jaune qui se forme toujours, en plus ou moins grande quantité, lorsque l'hexachlorophénol est chauffé au-dessus de 150°.

Une température de 150-165°, maintenue pendant 20 heures, n'a donc pas d'action sensible sur l'hexachlorophénol.

b). L'atmosphère du tube qui avait été rempli de chlore est incolore et, à l'ouverture, il y a rentrée d'air. La masse jaune qu'il contient est presque complètement soluble dans le benzène, excepté quelques fines aiguilles de perchlorodioxydiphénylène, un peu solubles dans le benzène bouillant ; par évaporation, j'obtiens de gros prismes jaunes d'hexachlorophénol et quelques petits prismes incolores d'octochlorophénol.

c). Le contenu du tube, dans lequel on avait enfermé 30 gr. d'hexachlorophénol et 3 gr. de pentachlorure d'antimoine, est cristallin, noirâtre, de consistance butyreuse et ne se solidifie qu'après 3 ou 4 jours.

Cette matière est pulvérisée, lavée à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, séchée et traitée par le benzène, qui

laisse un résidu blanc de perchlorodioxydiphénylène, fusible à 314-315°, du poids de 2 gr. 75. De la solution benzénique, je puis retirer seulement 12 gr. 8 d'hexachlorophénol, soit seulement 42 o/o du produit employé.

On peut conclure de ces trois expériences, que la décomposition de l'hexachlorophénol en perchlorodioxydiphénylène est due presque exclusivement au pentachlorure d'antimoine. De plus, j'ai constaté, à la suite de plusieurs essais de préparation de l'hexachlorophénol, à des températures différentes, que la proportion des matières noirâtres incristallisables augmente beaucoup avec la température, dès que celle-ci dépasse 140°.

Du pentachlorophénol finement pulvérisé, a été mis en suspension dans de l'acide chlorhydrique ordinaire additionné de 3 % de trichlorure d'antimoine; en faisant passer, pendant trois jours, dans le liquide chauffé à 70°-80°, un courant de chlore, on constate que la substance se réunit peu à peu sous forme d'un magma jaune en partie liquide, qui se solidifie par refroidissement. Plusieurs cristallisations, faites successivement dans le benzène, la ligroïne et l'éther de pétrole, me permettent d'isoler : 1° Du pentachlorophénol non transformé; 2° De la quinone tétrachlorée; 3° Une matière huileuse jaune indéterminée; 4° De l'hexachlorophénol fusible à 107° et donnant pour le dosage du chlore :

Matière.....	0.3409
Chlorure d'argent.....	0.9741
Chlore trouvé pour cent.....	70,66
— calculé pour C^6Cl^6O	70,76

Par conséquent, l'hexachlorophénol se forme aussi par chloration du pentachlorophénol en présence du trichlorure d'antimoine en solution dans l'acide chlorhydrique; mais, une partie de l'hexachlorophénol se transforme par oxydation en quinone tétrachlorée, ce qui explique la présence d'un peu de

chloranile dans les préparations de l'hexachlorophénol, faites au moyen du chlore imparfaitement desséché.

Si nous résumons les conditions dans lesquelles on doit se placer pour effectuer, sous l'influence du pentachlorure d'antimoine, la transformation difficile et délicate du phénol en hexachlorophénol, nous voyons que pour obtenir un rendement maximum et empêcher la décomposition partielle de l'hexachlorophénol, il faut se placer dans les conditions suivantes :

1° Ajouter le pentachlorure d'antimoine, dans la proportion de 4 à 5 % du phénol employé, après que celui-ci a déjà été transformé en trichlorophénol.

2° Ne pas élever la température au-dessus de 135° pendant toute la durée de l'opération, pour empêcher la transformation de l'hexachlorophénol en perchlorodioxypénylène et matières incristallisables.

3° Dessécher le chlore, pour éviter la formation du chloranile.

Enfin, j'ai montré que le pentachlorophénol en suspension dans l'acide chlorhydrique, contenant du trichlorure d'antimoine et chauffé à 70-80°, peut être transformé en hexachlorophénol, fort lentement il est vrai, par un courant de chlore continué pendant plusieurs jours. Cette réaction s'accompagne de la transformation d'une partie du produit en chloranile.

2° PAR LE PENTACHLOROPHÉNOL EN SUSPENSION DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Bénédict et Schmidt (1) avaient cherché à préparer l'hexachlorophénol α de Langer, par chloruration du pentachlorophénol en suspension dans l'acide chlorhydrique ; au lieu de ce composé, ils avaient ordinairement obtenu une huile irritante, indéterminée, qui ne se prend pas en masse par un long

(1) *Monatshefte f. Chemie* IV, 1883 ; p. 604.

repos. Une fois seulement, ils ont eu, à la place de cette huile, un produit solide, d'où ils ont retiré l'hexachlorophénol β $\text{C}^6\text{Cl}^6\text{O}$, fusible à 46° et se décomposant par la chaleur en donnant du chlore.

Dans l'espoir de préparer cette substance, obtenue une seule fois, et d'élucider ce singulier cas d'isomérisie, j'ai fait passer un courant de chlore lent et continu, dans de l'acide chlorhydrique ordinaire, tenant en suspension environ un cinquième de son poids de pentachlorophénol bien pulvérisé.

L'opération a été répétée un grand nombre de fois, à des températures différentes, depuis celle du laboratoire jusqu'à l'ébullition de l'acide chlorhydrique ; le produit a été examiné après un temps plus ou moins long.

Dans ces expériences, j'ai constaté la liquéfaction plus ou moins complète du pentachlorophénol, sous forme d'une huile jaune, dense, se solidifiant plus ou moins, par refroidissement et surtout par un repos prolongé, en une masse jaune, dans laquelle je n'ai jamais constaté la présence de l'hexachlorophénol β . A chaud, il s'est formé de l'hexachlorophénol α et du chloranile, tandis que j'ai obtenu, à froid, l'heptachlorophénol α de Beilstein (1), $\text{Cl}^6\text{C}^7.\text{OH}$ fusible à 98° , qui devrait être appelé bichlorure de pentachloro-cyclo-hexadiène-one. Je dois ajouter que ces expériences ne donnent pas toujours des résultats bien nets et qu'il est souvent fort difficile d'isoler de cette masse, plus ou moins butyreuse, des cristaux bien déterminés et séparables.

A. — A *chaud*. — Le pentachlorophénol, en suspension dans l'acide chlorhydrique, commence à présenter des traces de fusion après 24 heures environ, à la température de $80-90^\circ$, et se transforme peu à peu en un liquide oléagineux. On cesse le courant de chlore après trois jours, on laisse refroidir et on abandonne le produit pendant un mois.

(1) *Berichte d. deutsch. Chem. Gesell.* : 11, 2182.

De la masse visqueuse, j'ai retiré: 1^o du chloranile produit par la décomposition de l'hexachlorophénol sous l'influence de l'eau; 2^o du pentachlorophénol non altéré; 3^o beaucoup de matière huileuse indéterminée; 4^o quelques cristaux jaunes d'hexachlorophénol fondant à 105-106°.

A une température supérieure, on obtient du chloranile, mais pas d'hexachlorophénol; en effet, au moment de sa formation, ce dernier corps est très probablement décomposé par l'acide chlorhydrique, comme nous le verrons plus loin. Dans ces conditions, la formation de l'hexachlorophénol est limitée par sa décomposition en chloranile, ce qui explique pourquoi on n'obtient qu'une très faible quantité de substance à 80-90°

B. — *A froid.* — Le chlore, traversant lentement, pendant six ou rs, le mélange d'acide chlorhydrique et de pentachlorophénol, à la température du laboratoire (20-25°), transforme peu à peu le pentachlorophénol en une masse à moitié liquide, qui est abandonnée pendant trois mois. Devenue complètement solide, elle est traitée plusieurs fois par l'éther de pétrole, pour séparer la matière huileuse et la plus grande partie du pentachlorophénol. J'obtiens enfin de gros prismes incolores, fondant à 96-97°, et donnant à l'analyse :

Matière.....	0,2847
Chlorure d'argent.....	0,8439
Chlore trouvé pour cent.....	73,23
« calculé pour C^6Cl^7HO	73,62

Ce corps est l'heptachlorophénol α , ou bichlorure de pentachloro-cyclo-hexadiène-one 1-4, fusible à 98°, obtenu d'abord par M. Beilstein (1), puis par MM. Zincke et Schaum (2) par chloruration de la chloracétanilide. Ces chimistes ont montré qu'il se décompose, à 200-210°, en acide chlorhydrique,

(1) *Berichte d. deutsch. Chem. Gesell.*, II, 2182.

(2) *Berichte d. deutsch. Chem. Gesell.*, Mars 1894, p. 537.

hexachlorophénol et perchlorodioxydiphénylène, dont ils attribuent, à tort, la formation à l'heptachlorophénol β , puisque l'hexachlorophénol se décompose, à cette température, en chlore et perchlorodioxydiphénylène.

J'ai constaté que l'heptachlorophénol se décompose, dès 130°, en hexachlorophénol et acide chlorhydrique :



en chauffant, au bain d'huile, la substance dans un tube à essai; les gaz aspirés traversaient un appareil de Liebig contenant une solution d'azotate d'argent. En continuant à chauffer, on constatait, au moyen d'une solution de phénol rendue alcaline par de la soude, un dégagement de chlore libre vers 210°, et il restait dans le tube du perchlorodioxydiphénylène :



En résumé, la chloruration du pentachlorophénol, en suspension dans de l'acide chlorhydrique, donne : 1° A 80-90°, de l'hexachlorophénol et du chloranile; 2° A froid, de l'heptachlorophénol $\text{C}^6\text{Cl}^7.\text{OH} \alpha$, fusible à 98°, pour lequel j'ai trouvé une nouvelle méthode de formation.

3° PAR LE PERCHLORURE DE FER ANHYDRE.

Du phénol synthétique a été chloruré jusqu'à ce que le chlore ne soit plus absorbé, puis additionné de cinq pour cent de son poids de perchlorure de fer anhydre; on a continué à faire passer le courant de chlore dans la masse chauffée à 120-125°, jusqu'à ce que l'augmentation de poids soit égale à celle qui correspond à la transformation théorique du phénol en $\text{C}^6\text{Cl}^6\text{O}$. J'ai obtenu, après refroidissement, une masse noirâtre, molle, ne devenant solide qu'au bout d'une dizaine de jours.

La matière solide a été pulvérisée, lavée à l'eau acidulée, desséchée et traitée successivement par divers dissolvants, éther de

pétrole, ligroïne, benzène, qui m'ont permis d'isoler ; 1° un peu d'octochlorophénol ; 2° de l'hexachlorophénol ; 3° du pentachlorophénol ; 4° du chloranile. Il reste enfin une grande quantité de produits incristallisables.

Une autre préparation, faite dans les mêmes conditions, mais en employant le chlore liquide du commerce, m'a donné les mêmes produits, avec les différences suivantes : 1° la masse était un peu moins fluide et contenait une plus petite proportion de matières incristallisables ; 2° elle renfermait plus d'octochlorophénol et de pentachlorophénol ; 3° la quantité de chloranile était très faible.

Le chloranile provient, dans cette dernière expérience, de l'oxygène que le chlore contient toujours en petite quantité ; dans la première, à cette action vient s'ajouter celle de la vapeur d'eau, car il est difficile de dessécher complètement du chlore se dégageant très rapidement d'un appareil producteur.

Sous l'influence du perchlorure de fer anhydre, la transformation du phénol en hexachlorophénol s'effectue ; mais, elle ne se fait pas aussi bien qu'avec le perchlorure d'antimoine ; de plus elle s'accompagne de produits accessoires, qui diminuent beaucoup le rendement. On ne peut donc pas penser à utiliser le perchlorure de fer pour préparer l'hexachlorophénol.

4° PAR LE PENTACHLOROPHÉNOL EN SOLUTION ACÉTIQUE.

Une solution chaude de 23 gr. de pentachlorophénol dans l'acide acétique cristallisable a été versée dans un flacon de deux litres plein de chlore ; ce gaz est complètement absorbé après huit jours d'exposition au soleil. Le produit de la réaction, traité par l'eau, lavé et séché, contient beaucoup de pentachlorophénol non transformé, une matière huileuse jaune, de l'octochlorophénol, ainsi qu'un peu d'hexachlorophénol fusible à 106-107°. Si Bénédict et Schmidt (1) n'ont obtenu que de l'octochlorophénol,

(1) *Monatshefte f. Chem.*, IV, 1883 ; p. 604.

c'est qu'ils avaient poussé trop loin la chloruration, comme je l'ai vérifié en répétant l'expérience avec un plus grand flacon, que je remplissais de chlore, de nouveau, dès que ce gaz était absorbé.

III. — PRÉPARATION DE L'HEXACHLOROPHÉNOL

Dans une cornue tubulée de 1,5, on met 500 grammes de phénol synthétique, dans lequel on fait arriver du chlore sec; l'acide chlorhydrique qui se dégage est reçu dans de l'eau, pour se rendre compte de la marche de l'opération.

Au commencement, l'absorption est complète et la chaleur dégagée par la réaction suffit pour liquéfier le phénol; cependant, pour éviter que le tube abducteur ne se bouche, si le dégagement vient à se ralentir, il est plus prudent de chauffer au bain-marie vers 40-50°. Lorsque le chlore n'est plus entièrement absorbé, même à 90-100°, ce qui arrive lorsque le phénol a été à peu près complètement transformé en trichlorophénol, $C^6Cl^3H^3O$, on ajoute 25 grammes de pentachlorure d'antimoine; la chloruration est continuée, en élevant lentement la température jusqu'à 120-125°.

D'abord liquide, la substance se solidifie peu à peu, en se transformant en pentachlorophénol; le chlore est de plus en plus difficilement absorbé et, finalement, ne peut plus traverser la masse devenue entièrement solide. Pour éviter cet accident désagréable, sans élever la température au-dessus de 135°, j'ai tourné la difficulté en relevant peu à peu le tube, jusqu'à faire dégager le chlore à la surface, au moment où le contenu de la cornue devient solide.

Après quelques heures, il se produit, au-dessous du tube, un peu d'hexachlorophénol (liquide à cette température), qui sert d'amorce pour continuer la chloruration. Le pentachlorophénol se transforme d'abord lentement et se creuse d'une petite cavité, pleine d'hexachlorophénol liquide, dans laquelle on enfonce progressivement le tube à dégagement du chlore;

l'absorption, presque nulle au début, se fait de plus en plus facilement.

L'opération est terminée lorsque l'augmentation de poids de la cornue est de 1,106 grammes, correspondant à la transformation théorique du phénol en hexachlorophénol, d'après l'équation :



malgré les produits secondaires formés.

Toutefois, il est préférable d'avoir une augmentation de poids un peu supérieure (2 à 3 0/0 du phénol employé), pour être certain que tout le pentachlorophénol a été transformé. En effet, si on arrête trop tôt l'opération, il reste un peu de pentachlorophénol, dont il est assez difficile de débarrasser le produit; au contraire, pour une augmentation de poids plus considérable, il se fait une petite quantité d'octochlorophénol, très soluble dans les dissolvants, qu'on retrouve dans les dernières parties de la cristallisation, sous forme de masses blanches, faciles à séparer des cristaux jaunes d'hexachlorophénol.

On laisse refroidir, on abandonne pendant huit à dix jours, pour que la solidification soit complète, le traitement plus facile, et peut-être aussi pour laisser se terminer une transformation moléculaire; car, j'ai constaté que le rendement est bien plus faible lorsque le produit est traité tout de suite, ou même après un ou deux jours seulement.

La masse solide, très dure, cristalline, de coloration brune, est pulvérisée, lavée plusieurs fois, d'abord à l'acide chlorhydrique dilué, puis enfin à l'eau.

Après dessiccation complète, la substance est dissoute, au bain-marie bouillant, dans le tiers de son poids de ligroïne; le liquide brun foncé est filtré à chaud. Si l'opération a été bien faite, il ne doit rester sur le filtre qu'un très faible résidu rougeâtre, contenant de l'antimoine, soluble en grande partie dans le benzène.

La solution abandonne, par refroidissement, une masse de gros cristaux jaunes, souillés d'une substance rouge-noirâtre ; il suffit de deux cristallisations dans le benzène pour avoir de l'hexachlorophénol pur, fusible à 107°. Pour l'obtenir chimiquement pur, on le fait recristalliser dans l'éther de pétrole.

On peut retirer presque tout l'hexachlorophénol, contenu dans les résidus, par des cristallisations alternativement faites dans la ligroïne et le benzène ; il reste enfin une matière visqueuse, noirâtre.

L'emploi du chlore liquide du commerce, qui a l'avantage d'éviter les appareils producteurs de ce gaz et de diminuer la proportion des impuretés, ralentit considérablement la transformation du pentachlorophénol en hexachlorophénol ; il faut faire passer le chlore pendant huit à dix jours dans la masse solide, avant de constater un commencement de liquéfaction.

Cette méthode de préparation, par chloruration du phénol en présence du pentachlorure d'antimoine, permet d'obtenir de grandes quantités d'hexachlorophénol α , avec un rendement élevé, lorsque l'opération est bien conduite ; les autres modes de formation ne donnent, au contraire, que de petites quantités de ce corps, souvent difficile à séparer des produits secondaires.

Malgré ces avantages, la préparation de l'hexachlorophénol n'en est pas moins délicate, très longue et fort désagréable.

IV.—ACTION DE LA CHALEUR ET DES HALOGÈNES

1° Action de la chaleur. — L'hexachlorophénol dégage du chlore quand on le chauffe (Langer). M. Hugounenq (1) qui a étudié de plus près cette réaction, a montré que l'hexachlo-

(1) *Ann. de Physique et de Chimie*, XX, 1890.

rophénol se décompose, dès 210°, en chlore et perchlorodioxydiphénylène :



comme produits principaux ; mais, en outre, il a isolé environ 5 o/o de chlorure de Julin, dont la formation lui paraissait difficile à expliquer, car il n'a trouvé, dans les produits de la décomposition, ni acide hypochloreux, ni oxygène.

Pour étudier de plus près cette transformation sous l'influence de la chaleur et chercher ce que devient l'oxygène, j'ai chauffé 100 gr. d'hexachlorophénol, en tubes scellés, pendant 24 heures à 200-210°.

A l'ouverture des tubes, il se dégage environ 50cc. de gaz ; l'analyse montre que ce gaz est un mélange d'une trace de chlore libre, de très peu d'oxygène et surtout d'azote provenant de l'air enfermé dans les tubes. Le volume d'oxygène étant environ le dixième de celui de l'azote, on peut en conclure qu'il ne s'est pas formé d'oxygène libre.

Les tubes contiennent de longues aiguilles de perchlorodioxydiphénylène, imprégnées d'un peu de liquide jaune, huileux ; celui-ci est enlevé par l'éther de pétrole, qui, abandonné pendant plusieurs jours à l'air libre, puis dans le vide sur l'acide sulfurique, permet de séparer des cristaux, qu'on traite avec le résidu.

Il reste enfin environ 4 à 5cc. d'un liquide visqueux, jaune orangé, ne cristallisant pas à une température bien inférieure à 0°, ne distillant pas dans le vide où il se décompose dès 150° en donnant un peu de perchlorodioxydiphénylène ; l'analyse organique montre qu'il contient moins de chlore et de carbone, plus d'oxygène que l'hexachlorophénol, malgré la présence d'un peu d'octochlorophénol. Il est donc très probable que l'oxygène provenant de la décomposition de l'hexachlorophénol en chlorure de Julin, se trouve dans le produit visqueux, peut-être à l'état de quinones chlorées, que la petite quantité de substance formée ne m'a pas permis d'isoler.

Les cristaux, qui ont été traités par de l'éther de pétrole froid, sont essorés pour les débarrasser de cette matière huileuse, puis agités avec de la ligroïne tiède, dans laquelle le chlorure de Julin est peu soluble.

Le liquide filtré abandonne d'abord, par refroidissement, un mélange de perchlorodioxydiphénylène et de chlorure de Julin un peu solubles; puis, par évaporation, quelques cristaux d'hexachlorophénol non transformé et plus de 12 grammes d'octochlorophénol α , en prismes incolores; ceux-ci fondent à 101°-102°, après recristallisation dans l'éther de pétrole, et donnent à l'analyse :

Matière.....	0,2712
Chlorure d'argent.....	0,8362
Chlore trouvé pour cent.....	76,24
» calculé pour C^6Cl^8O	76,34

Le résidu du traitement par la ligroïne, chauffé à l'ébullition avec du benzène, laisse insolubles des cristaux de perchlorodioxydiphénylène, fondant à 320-322°, et abandonne, par refroidissement, des aiguilles de chlorure de Julin, insolubles dans la soude, fusibles à 220°.

L'hexachlorophénol, chauffé à 200-210°, en tubes scellés, est donc presque totalement décomposé après 20 heures; il donne:

α . — Comme produit principal, du *perchlorodioxydiphénylène*, formé d'après la réaction :



Ce corps a été identifié, par M. Hugounenq, avec le perchlorodioxydiphénylène obtenu par Merz et Weith (1), en décomposant par la chaleur le perchlorophénol $C^6Cl^5.OH$.

J'ai constaté que cette substance se forme toujours en plus ou moins grande quantité, malgré la présence de certains réactifs qui entrent en combinaison, lorsque l'hexachlorophénol est

(1) *Dentsch. Chem. Gesellsch*, V, p. 458.

chauffé vers 210°; mais, d'autres substances, telles que le pentachlorure d'antimoine, le brome, l'iode, etc., abaissent beaucoup la température de décomposition de l'hexachlorophénol en chlore et perchlorodioxydiphénylène.

b. — De l'*octochlorophénol*, formé par la combinaison de l'hexachlorophénol avec le chlore naissant :



c. — Une petite quantité de *benzène hexachloré*, dont la formation s'accompagne de la production d'une matière visqueuse, plus oxygénée que l'hexachlorophénol ; cette substance paraît contenir l'oxygène provenant de la décomposition de l'hexachlorophénol en C^6Cl^6 , et semble être probablement un mélange de plusieurs corps, peut être de quinones perchlorées.

2° Action du Chlore. — De l'hexachlorophénol, chauffé pendant 20 heures à 160-165°, dans un tube rempli de chlore avant d'être scellé, n'a pas été sensiblement modifié, comme nous l'avons vu (page 14); j'ai seulement constaté la formation de quelques rares aiguilles de perchlorodioxydiphénylène, et d'une très petite quantité d'une matière huileuse.

Dans une autre expérience, 36 grammes d'hexachlorophénol sont portés, pendant 20 heures, à une température de 200-210°, dans un tube qui a été scellé, après avoir été rempli de chlore. La masse jaune, formée de longs cristaux imprégnés d'un liquide jaune, est traitée par le benzène ; ce dissolvant laisse insolubles de longues aiguilles blanches de perchlorodioxydiphénylène, fondant à 317-318° et contenant 61,46 % de chlore (théorie pour $\text{C}^{12}\text{Cl}^8\text{O}^2$: 61,73).

Le produit de l'évaporation de la solution benzénique, traité par l'éther de pétrole froid, laisse un résidu, d'où je retire 3 gr., 25 (soit environ 9 %) de chlorure de Julin fusible à 218-220°.

Les dernières parties, solubles dans l'éther de pétrole, con-

tiennent de l'octochlorophénol α , caractérisé par son point de fusion 101-102°, sa cristallisation et le dosage du chlore :

Matière	0,3418
Chlorure d'argent	1,0530
Chlore trouvé pour cent	76,18
— calculé pour $C^6 Cl^8 O$	76,34

Le chlore n'a donc pas d'action spéciale sur l'hexachlorophénol, puisque les produits sont les mêmes que ceux qui se forment par la chaleur seule ; toutefois, il semble qu'il abaisse un peu la température de décomposition de l'hexachlorophénol, puisqu'on commence à obtenir quelques aiguilles de perchlorodioxydiphénylène dès 165°, ce que je n'ai pas observé pour l'hexachlorophénol chauffé en même temps et à la même température, dans un tube qui ne contenait pas de chlore.

3° Action du Brôme. — A froid et même à 100°, le brôme ne détermine aucune transformation de l'hexachlorophénol.

J'ai chauffé en tubes scellés, pendant 30 heures, un mélange de 30 gr. d'hexachlorophénol et de 16 gr. de brôme, d'abord à 170-180°, puis, à 160-165°. Les résultats ont été les mêmes, avec la seule différence qu'à 160-165° tout l'hexachlorophénol n'a pas été décomposé.

Les tubes contiennent des cristaux imprégnés de brôme, que l'on fait écouler en renversant le tube ouvert ; après évaporation du brôme, il reste un résidu qui est réuni aux cristaux des tubes.

Le benzène sépare un résidu insoluble de perchlorodioxydiphénylène ; celui-ci, après cristallisation dans les xylènes, fond à 320-323° et donne pour le dosage du chlore :

Matière	0,3037
Chlorure d'argent	0,7531
Chlore trouvé pour cent	61,65
— calculé pour $C^{12} Cl^8 O^2$	61,73

La solution benzénique abandonne des cristaux très impurs, d'où je peux retirer :

a. — Du pentachlorophénol (environ 0 gr. 20), soluble dans la soude et fondant à 184-186°, provenant sans doute de l'action, sur l'hexachlorophénol, d'un peu d'eau contenue dans le brôme;

b. — Du chlorure de Julin (0 gr., 40), insoluble dans la soude, fondant à 215-218°, soit 1,3 pour cent.

c. — Enfin, des prismes incolores d'octochlorophénol α , fusibles à 100-101°; ces cristaux ont été séparés au moyen de la ligroïne. Ils donnent pour le dosage du chlore :

Matière.....	0,2554
Chlorure d'argent.....	0,7897
Chlore trouvé pour cent.....	76,46
» calculé pour $C^0 Cl^8 O$	76,34

Le brôme ne se fixe donc pas sur l'hexachlorophénol; j'ai obtenu les mêmes produits que dans les expériences précédentes; mais, sous l'influence du brôme, la température de décomposition de l'hexachlorophénol est beaucoup abaissée, puisqu'elle est presque complète dès 160-165°. De plus, la proportion de benzène hexachloré n'est plus que de 1,3 pour cent.

4° Action de l'Iode. — De l'hexachlorophénol et de l'iode sont chauffés en tubes scellés à 160-165°. Après refroidissement, les tubes contiennent une matière solide, cristallisée, imprégnée d'une petite quantité d'un liquide brun-noirâtre; celui-ci est recueilli en faisant égoutter les tubes ouverts, puis distillé. Il passe à la distillation, entre 100° et 106°, un liquide rouge-brun, qui se solidifie un peu au-dessus de 0° et fond vers 10°; ce corps est du chlorure d'iode.

La substance solide, contenue dans les tubes, est formée de longues aiguilles et de cristaux d'iode.

Une solution de carbonate de soude enlève l'iode et laisse des cristaux lilas clair, qui fondent à 318-322°; ces cristaux bien nets et assez gros, retiennent de l'iode, qui leur donne

leur coloration, car ils émettent quelques vapeurs violettes quand on les chauffe dans un tube à essai ; mais, la dissolution dans les xylènes bouillants permet d'obtenir, par refroidissement, des aiguilles blanches fondant à 320-322°, ne contenant pas d'iode et renfermant :

Matière.....	0,2708
Chlorure d'argent.....	0,6745
Chlore trouvé pour cent.....	61,56
» calculé pour $C^{12}Cl^8O^2$	61,73

L'iode abaisse donc la température de décomposition de l'hexachlorophénol, car elle est complète à 160-165° ; mais, s'il se forme du chlorure de Julin, comme dans les réactions précédentes, le chlore se combine à l'iode pour produire du chlorure d'iode.

En résumé, en présence du chlore, du brôme et de l'iode, l'hexachlorophénol est décomposé, comme par la chaleur seule, en perchlorodioxydiphénylène et chlore :

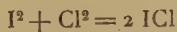


à une température légèrement plus basse pour le chlore, bien moins élevée pour le brôme et surtout pour l'iode.

Le chlore, mis en liberté, se fixe sur l'hexachlorophénol, qu'il transforme en octochlorophénol :



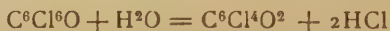
en présence de l'iode, il se combine pour donner du chlorure d'iode :



V. — ACTION DES OXYDANTS. — FORMATION DE QUINONE TÉTRACHLORÉE.

J'ai réuni dans ce chapitre, non seulement les réactions produites par les oxydants proprement dits, mais aussi toutes celles qui déterminent l'oxydation de l'hexachlorophénol.

Le produit de cette oxydation est ordinairement de la quinone tétrachlorée, ou chloranile, formé par substitution de O à Cl², par des réactions différentes, dont le mécanisme peut être ramené, en faisant abstraction des transformations secondaires, à la décomposition de l'hexachlorophénol par l'eau :



Plusieurs de ces transformations, dont j'ai étudié le mécanisme, permettent de préparer facilement et en peu de temps, de la quinone tétrachlorée chimiquement pure, exempte surtout de quinone trichlorée ; quelques-unes donnent un rendement théorique, sans avoir à faire subir au produit d'autre purification qu'un simple lavage à l'eau, suivi d'une dessiccation complète.

La pureté du chloranile obtenu, a été appréciée, dans la plupart des cas, par le dosage du chlore et par les caractères physiques. M. Græbe, a montré que la quinone tétrachlorée bien pure doit être inodore et fondre à 290° (la colonne mercurielle étant complètement plongée dans le bain) en un liquide jaune d'or, le chloranile ayant été mis, au préalable, dans de petits tubes qui sont fermés à la lampe au-dessus de la matière.

D'après M. Græbe, on peut considérer comme quinone tétrachlorée pure, les échantillons de chloranile fondant au-dessus de 280° en un liquide jaune d'or, une trace d'impureté abaissant considérablement le point de fusion et communiquant à

la substance liquéfiée une coloration rouge, brune et même noire. J'ai vérifié la parfaite exactitude des caractères physiques donnés par M. Græbe pour apprécier le degré de pureté d'un chloranile (1).

ACTION DE L'EAU.

De l'hexachlorophénol a été chauffé à 160-165°, en tube scellé, pendant 24 heures, avec de l'eau distillée. A l'ouverture du tube, il se dégage un mélange d'acide carbonique et d'acide chlorhydrique.

Le produit solide, jaune-orangé, est traité par la ligroïne qui dissout de l'hexachlorophénol non attaqué et du pentachlorophénol ; ce dernier, séparé mécaniquement, est purifié par plusieurs cristallisations, alternativement dans la ligroïne et dans le benzène ; il reste des cristaux bien formés de chloranile, très peu soluble dans ces dissolvants. Le pentachlorophénol a été caractérisé par son point de fusion 185-186°, sa solubilité sans coloration dans la potasse (d'où HCl le précipite), et par le dosage du chlore :

Matière.....	0,3202
Chlorure d'argent.....	0,8587
Chlore trouvé pour 100.....	66,31
« calculé pour $C^6Cl^5.OH$	66,60

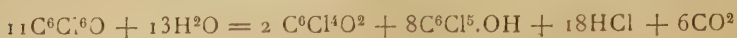
Le chloranile obtenu, fond, après sublimation, à 290° en un liquide jaune d'or et contient :

Matière.....	0,2111
Chlorure d'argent.....	0,4916
Chlore trouvé pour 100.....	57,58
« calculé pour $C^6Cl^4O^2$	57,72

Les proportions relatives d'acide carbonique, d'acide chlorhydrique, de pentachlorophénol et de chloranile, n'ont pas été

(1) *An. Ch. Liebigs*, 263, p. 16.

déterminées exactement; toutefois d'après les résultats que j'ai obtenus approximativement dans une expérience, il est probable que la réaction se passe suivant l'équation :



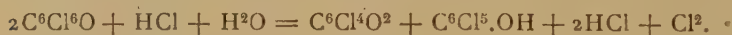
Après vingt-quatre heures à 160-165°, un quart seulement de l'hexachlorophénol a été transformé.

La réaction se produit, quoique très lentement. dès la température de 100° : en chauffant, pendant trois jours, de l'hexachlorophénol en poudre avec de l'eau à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, j'ai constaté qu'environ un dixième de l'hexachlorophénol avait été décomposé.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

De l'hexachlorophénol en poudre a été chauffé, pendant vingt-quatre heures, avec de l'acide chlorhydrique à 8 H²O, à l'ébullition, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, mis en communication avec un tube à boules contenant une solution de potasse.

Il se dégage du chlore, et le produit, insoluble dans l'eau, contient de l'hexachlorophénol non attaqué, du pentachlorophénol et du chloranile assez pur, fondant à 280-289° en un liquide jaune ambré; les poids de chloranile et de pentachlorophénol étant à peu près égaux, la réaction se passe suivant l'équation :



La transformation est partielle et lente; toutefois, elle est beaucoup plus rapide que la formation du chloranile, aux dépens de l'hexachlorophénol, sous l'influence de l'eau.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

I. *Acide sulfurique à 66°.* — L'hexachlorophénol, chauffé avec de l'acide sulfurique à 66°, se décompose, dès 80°, en donnant du chloranile et de l'acide chlorhydrique.

Pour déterminer dans quelles conditions s'effectue cette réaction, 20 grammes d'hexachlorophénol pulvérisé et 50 grammes d'acide sulfurique à 66°, sont mis dans un ballon communiquant avec un tube de Liebig, qui contient une solution de soude caustique.

En chauffant au bain-marie, l'hexachlorophénol se dissout peu à peu dans l'acide sulfurique et commence à se décomposer vers 80°, en donnant un dégagement d'acide chlorhydrique, pendant que se forment des cristaux jaunes de chloranile; le liquide devient jaune, puis jaune-orangé, enfin rouge-brun. A la fin de l'expérience, terminée en moins d'une heure, on entraîne, par aspiration, l'acide chlorhydrique dans le tube à boules.

La solution de soude contient 4 gr., 509 de chlore; la théorie donne 4 gr., 71 de chlore pour satisfaire à l'équation :



Le liquide contenu dans le ballon est rouge foncé, émet de légères fumées à l'air et tient en suspension des paillettes jaunes. En le versant dans de l'eau, après refroidissement complet, on entend un bruissement assez intense et il se précipite du chloranile impur, dont le poids, après lavage à l'eau distillée et dessiccation, est de 16 gr., 25 (la théorie donne 16 gr., 34 pour l'équation ci-dessus). Le chloranile obtenu est non seulement fort impur, mais très-difficile à purifier, soit par dissolution et cristallisation, soit par sublimation. Ce chloranile, sublimé deux fois, est jaune très légèrement orangé, possède une odeur désagréable, fond à 266-270° en un liquide noirâtre et donne à l'analyse 57,29 % de chlore, au lieu de 57,72 % pour $\text{C}^6\text{Cl}^4\text{O}^2$.

Dans la réaction, il ne se produit ni chlore libre, ni anhydride sulfureux.

En chauffant au bain-marie bouillant, pendant plusieurs heures, de l'hexachlorophénol pulvérisé, avec une grande quan-

tité du même acide sulfurique à 66°, afin que la petite quantité d'eau ($\frac{1}{12}$ H²O) qu'il contient en plus de SO⁴H² soit suffisante pour opérer la transformation, sans que la molécule SO⁴H² soit décomposée, tout l'hexachlorophénol est changé en chloranile pur, jaune d'or, sans odeur, fondant à 283-290°, en un liquide jaune-orangé.

L'acide sulfurique, additionné de 1 à 2 % d'eau, employé dans la proportion de 100 grammes pour 20 gr. d'hexachlorophénol pulvérisé, donne du chloranile pur, fondant à 290°, en un liquide jaune d'or, tandis que l'acide est faiblement coloré en jaune. La transformation est beaucoup plus lente qu'avec l'acide à 66°; il faut chauffer pendant trois ou quatre heures au bain-marie bouillant, pour que la transformation soit complète. Avec un acide sulfurique contenant une proportion d'eau plus considérable, la réaction est de plus en plus lente; enfin, avec de l'acide au dixième, elle ne diffère pas de celle de l'eau.

Acide de Nordhausen. — Dès la température ordinaire, le mélange d'hexachlorophénol et d'acide de Nordhausen à 10 % d'anhydride sulfurique prend une teinte orangée, qui devient rouge et enfin brune sous l'influence d'une faible élévation de température; il se dégage de l'acide chlorhydrique.

L'opération terminée, le liquide refroidi est versé dans de l'eau; il se précipite du chloranile très impur.

Dans la réaction, il ne se dégage ni chlore libre, ni anhydride sulfureux, au-dessous de 100°.

Pour que l'acide sulfurique contenant de l'anhydride puisse produire de l'acide chlorhydrique, il faut que l'hydrogène soit emprunté à SO⁴H². Il se forme peut-être de l'anhydride sulfurique ou des corps tels que le chlorure de sulfuryle, la chlorhydrine sulfurique, le chlorure de persulfuryle, pour lesquels on ne connaît pas de réactions caractéristiques permettant d'en décèler de petites quantités dans l'acide sulfurique.

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE.

I. *Acide azotique fumant*. — 1° *A froid*. — L'hexachlorophénol pulvérisé se dissout peu à peu dans dix fois son poids d'acide azotique fumant, à la température de 20-25°; après vingt-quatre heures, on constate qu'il s'est formé des cristaux de chloranile, pendant que le liquide devient brun-orangé et qu'il se dégage des vapeurs rutilantes avec des produits oxygénés chlorés de l'eau régale. Les cristaux augmentent peu à peu de grosseur et la réaction est terminée après trois ou quatre jours. Le chloranile est séparé par décantation de la liqueur acide, lavé à l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne rougisse plus le papier bleu de tournesol; il se présente en cristaux bien formés, jaune d'or, fondant à 287-290°, en un liquide jaune d'or; on a pour le dosage du chlore :

Matière.....	0,3230
Chlorure d'argent.....	0,7551
Chlore trouvé pour cent.....	57,80
— calculé pour $C^6Cl^4O^2$	57,72

En versant l'acide dans de l'eau, on obtient un précipité de chloranile, contenant encore un peu d'hexachlorophénol que l'on peut enlever par l'éther de pétrole.

2° *A chaud*. — De l'hexachlorophénol en poudre est chauffé au bain-marie avec quatre ou cinq fois son poids d'acide azotique fumant; la dissolution s'effectue rapidement, il se dégage d'abondantes vapeurs rutilantes contenant du chlore, surtout au-dessus de 70°, température à laquelle il commence à se déposer du chloranile en belles paillettes jaunes.

La quinone tétrachlorée obtenue est moins pure que celle qui a été préparée à froid; elle fond à 281-284°, en un liquide jaune orangé.

Par l'acide azotique fumant à froid, et même à chaud, si la

température ne dépasse pas 70-80°, on obtient un poids théorique de chloranile, et le liquide n'a pas l'odeur de la chloropictine.

II. *Acide azotique ordinaire* — L'acide azotique ordinaire ne dissout pas sensiblement l'hexachlorophénol et n'a aucune action à froid, même après six jours de contact ; il ne réagit pas non plus à 100°, après quelques heures.

En faisant bouillir pendant vingt-quatre heures, au réfrigérant ascendant, de l'acide azotique ordinaire avec de l'hexachlorophénol pulvérisé, il se forme lentement du chloranile très pur, fondant à 288°-290°, en un liquide jaune d'or. L'acide possède une très forte odeur de chloropictine, formée aux dépens de l'hexachlorophénol ou du chloranile ; le poids de chloranile est en effet notablement inférieur à celui que l'on devrait obtenir d'après la théorie.

III. *Mélange des acides azotique et sulfurique*. — Puisque l'acide azotique et l'acide sulfurique transforment chacun séparément l'hexachlorophénol en quinone tétrachlorée, il semble, au premier abord, que le mélange des deux acides doit produire plus facilement cette oxydation de l'hexachlorophénol. Le mélange azoto-sulfurique agit, au contraire, avec beaucoup moins d'énergie que l'un des deux pris séparément ; plusieurs expériences, faites avec des mélanges variables d'acide sulfurique à 66° et d'acide azotique plus ou moins concentré, m'ont d'abord montré que l'acide sulfurique diminue beaucoup la solubilité de l'hexachlorophénol ; celui-ci, très peu soluble dans un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique à 66° et d'acide azotique fumant, devient presque complètement insoluble lorsque l'acide fumant est remplacé par l'acide ordinaire ; dans ce dernier cas, il y a pas formation de chloranile après 6 heures de chauffe au bain-marie bouillant, tandis que l'acide sulfurique, additionné d'un peu d'eau, effectue la transformation complète en un temps très court. D'autre

part, les mélanges d'acides concentrés donnent du chloranile beaucoup plus impur; par conséquent, pour préparer de la quinone tétrachlorée, il ne faut pas s'adresser au mélange azoto-sulfurique.

ACTION DES AUTRES OXYDANTS.

L'acide chromique en solution aqueuse, même à l'ébullition, n'a aucune action spéciale sur l'hexachlorophénol; en solution acétique, il ne se forme pas de chloranile, mais du pentachlorophénol, réaction due à l'acide acétique et non à l'acide chromique.

La solution aqueuse de *bichromate de potassium* à 10 o/o, additionnée ou non de 10 o/o d'acide sulfurique, ne réagit pas sur l'hexachlorophénol très finement pulvérisé, même après six heures de contact à la température d'ébullition du liquide.

Le *permanganate de potassium* en solution aqueuse et neutre n'est pas sensiblement réduit; c'est à peine si on observe un faible précipité, après six heures à 100°; en tous cas, on n'obtient pas de chloranile, mais seulement des traces de produits visqueux à odeur aromatique agréable.

Chlorure de chromyle. — A une solution de 10 grammes d'hexachlorophénol dans le sulfure de carbone, j'ajoute une dissolution de 11 gr. de chlorure de chromyle dans 80 gr. de sulfure de carbone, il n'y a pas d'élévation de température sensible et il se forme très lentement un précipité noir qui est recueilli sur un filtre.

Après évaporation du sulfure de carbone, je décompose par l'eau cette combinaison, qui est devenue brune; il se produit un dégagement de chaleur assez considérable, la solution devient verte par formation de sesquichlorure de chrome, et il se forme un précipité jaune, qui, après dessiccation et dissolution dans le benzène, donne des cristaux d'hexachlorophénol, imprégnés d'une très petite quantité d'un liquide huileux orangé.

Le chlorure de chaux, qui peut se comporter comme oxydant ou chlorurant, n'a aucune action sur l'hexachlorophénol.

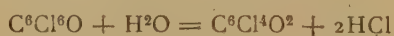
Chlorate de potassium et acide chlorhydrique. — De l'hexachlorophénol bien pulvérisé, a été mis en suspension dans de l'acide chlorhydrique, qui a été chauffé pendant quatre à cinq heures au bain-marie vers 80° ; de temps en temps on fait tomber un peu de chlorate de potassium dans le liquide.

Après refroidissement, on laisse en contact pendant 48 heures ; on recueille sur un filtre un précipité blanc qui est séché et dissous dans le benzène. Par évaporation, j'obtiens des cristaux d'hexachlorophénol, à peu près incolores, fondant à 107°.

En rapprochant cette décoloration de celle qu'on observe à la suite d'une série de cristallisations de l'hexachlorophénol dans l'éther de pétrole, il me paraît très probable que cette substance est incolore et qu'elle ne doit sa coloration jaune qu'à des impuretés, surtout à un peu de chloranile.

Les solutions de *perchlorure de fer*, de *ferricyanure de potassium*, maintenues pendant plus de 24 heures, au bain-marie bouillant, avec de l'hexachlorophénol très finement pulvérisé, n'ont pas d'action sensible sur l'hexachlorophénol ; il se forme seulement des traces de matières huileuses.

Ces expériences montrent que les oxydants proprement dits, à part l'acide azotique, ne réagissent pas sur l'hexachlorophénol ; celui-ci, au contraire, est généralement transformé en chloranile sous l'influence de réactions indirectes, qui peuvent être représentées et résumées par la décomposition de l'hexachlorophénol sous l'influence de l'eau :



PRÉPARATION DE LA QUINONE TETRACHLORÉE PURE,
(TÉTRACHLORO-CYCLO-HEXADIÈNE-DIONE 1-4).

Il résulte des expériences précédentes que, pour préparer rapidement et avec la plus grande facilité de la quinone tétra-

chlorée chimiquement pure, exempte surtout de quinone trichlorée, on ne peut songer qu'à utiliser l'une des deux réactions: 1^o l'acide azotique fumant, à une température qui ne soit pas trop élevée; 2^o l'acide sulfurique $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$, à 100°

I. — *Par l'acide azotique.* — On dissout l'hexachlorophénol bien pulvérisé, dans 5 à 6 fois son poids d'acide azotique fumant, en chauffant au bain-marie à 50-60°; au bout de quelque temps on voit se former, dans la liqueur claire, des paillettes jaunes de chloranile, qui augmentent assez rapidement; deux heures et demie à trois heures suffisent pour que l'opération soit terminée; on décante l'acide, on lave le produit solide avec un peu d'acide azotique fumant, puis à l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus acide; enfin on recueille la quinone tétrachlorée sur un filtre, on la dessèche dans le vide sur l'acide sulfurique, ou bien à l'étuve, au-dessous de 100°.

Ainsi obtenue, la quinone tétrachlorée se présente sous forme de belles paillettes jaunes, inodores, fondant à 288-290°; elle est absolument pure et ne contient non seulement pas d'hexachlorophénol, mais pas de quinone trichlorée ou d'autres produits.

L'acide azotique renferme encore du chloranile, et peut-être un peu d'hexachlorophénol, si le mélange n'a pas été chauffé assez longtemps; en ajoutant de l'eau, on précipite une poudre jaune, qui est lavée par décantation et recueillie sur un filtre; après dessiccation complète, elle est traitée par l'éther de pétrole qui dissout l'hexachlorophénol, s'il n'a pas été complètement transformé, et laisse insoluble de la quinone tétrachlorée.

II. — *Par l'acide sulfurique.* — L'hexachlorophénol en poudre très fine, est chauffé pendant cinq à six heures au bain-marie bouillant, avec vingt ou trente fois son poids d'acide sulfurique à 66°, additionné d'un peu d'eau, dans la proportion de 2 % de son poids. Le liquide refroidi est versé dans plusieurs fois son volume d'eau, pour précipiter le chloranile; celui-ci

est lavé par décantation jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus acide, finalement recueilli sur un filtre et desséché.

L'acide sulfurique ne dissolvant qu'une petite proportion d'hexachlorophénol, celui-ci n'est pas complètement en solution et, par suite, une petite quantité peut échapper à l'action de l'acide ; aussi, est-il indispensable de traiter par l'éther de pétrole le produit desséché, afin d'enlever tout l'hexachlorophénol qui n'aurait pas subi la transformation.

Ces deux méthodes permettent également d'obtenir de la quinone tétrachlorée chimiquement pure ; toutefois, la préparation par l'acide azotique est plus rapide et ne nécessite pas un lavage à l'éther de pétrole.

VI. — L'HEXACHLOROPHÉNOL, AGENT DE CHLORURATION.

Sous l'influence de la chaleur, l'hexachlorophénol se décompose à 210° en donnant du chlore. Nous avons vu aussi qu'en présence de certains corps, tels que le brôme, l'iode, le pentachlorure d'antimoine, non seulement la température de décomposition est abaissée, mais le chlore, devenu libre, se combine soit à l'hexachlorophénol en excès pour former un produit d'addition, l'octochlorophénol C^6Cl^8O , soit à l'iode qu'il transforme en chlorure d'iode.

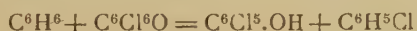
Il était intéressant de chercher comment l'hexachlorophénol se comporte avec les substances qui contiennent de l'hydrogène ; pour cela, je l'ai chauffé, généralement en tubes scellés et à une température supérieure à 150° , avec des carbures d'hydrogène, des alcools, le phénol ordinaire, me limitant aux premiers termes des séries pour avoir des résultats suffisamment nets, tout en employant peu de matière, la préparation de l'hexachlorophénol étant fort longue et pénible. D'autre part, le poids moléculaire de la substance étant très élevé

(301), il serait indispensable d'en faire réagir un poids considérable sur une petite quantité d'une substance à poids moléculaire peu élevé, pour avoir seulement un très faible rendement.

Avec les termes suivants, il se forme des isomères, dont la séparation ne serait possible qu'à la condition d'opérer sur de grandes quantités de produit, ce qui nécessiterait l'emploi d'une très grande quantité d'hexachlorophénol; malgré tout l'intérêt que peut présenter cette étude, au point de vue de la formation ou même de la préparation de ces isomères, j'ai été obligé de la laisser de côté.

Comme produits constants, on a du pentachlorophénol et de l'acide chlorhydrique; quant aux corps dérivés de la substance soumise à l'action de l'hexachlorophénol, ils ne contiennent pas toujours du chlore; si la réaction se passe généralement comme sous l'influence du chlore, elle est parfois différente.

Le benzène est transformé en benzène monochloré :



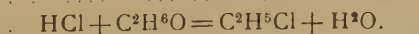
qui a été caractérisé par sa transformation, sous l'influence de l'acide azotique, en mononitro-monochlorobenzènes isomères.

Avec le toluène, la réaction est analogue; mais, on obtient un mélange d'isomères dont la séparation exigerait l'emploi d'une grande quantité de produit.

Comme le chlore, l'hexachlorophénol réagit sur l'alcool ordinaire, pour donner de l'aldéhyde, tandis qu'il se transforme en pentachlorophénol :



L'acide chlorhydrique naissant éthérifie l'alcool, pour former de l'éther chlorhydrique, comme produit secondaire :



Avec l'alcool benzylique, la réaction est toute différente : on

obtient du pentachlorophénol, du chlorure de benzyle, de l'acide benzoïque et de l'acide chlorhydrique :



En chauffant du phénol ordinaire avec de l'hexachlorophénol, on obtient du pentachlorophénol et du phénol monochloré :



toutefois, des réactions secondaires donnent naissance à de l'acide chlorhydrique et à des matières noires indéterminées.

1^o ACTION DU BENZÈNE.

On chauffe en tube scellé, pendant vingt heures à 210-215°, 30 gr. d'hexachlorophénol et 15 gr. de benzène; après refroidissement, le tube contient des cristaux jaunes imprégnés d'un liquide de même couleur, et beaucoup d'acide chlorhydrique.

En renversant le tube, il s'écoule un liquide foncé, qui est soumis à la distillation; il passe d'abord du benzène à 80°, puis la colonne mercurielle monte rapidement jusqu'à 130°, le reste distille entre 130° et 140°.

Le liquide recueilli, d'une odeur aromatique agréable, est traité à froid par l'acide azotique fumant; le produit de la réaction, à odeur d'essence d'amandes amères, est étendu d'eau, dans laquelle il est insoluble, lavé à plusieurs reprises, puis desséché sur le chlorure de calcium et séparé. Le lendemain, il s'est formé dans le liquide de longs prismes aplatis, jaunes, fondant à 82-83°; mais il reste une partie qui ne cristallise pas, même après 15 jours.

Le dosage du chlore des cristaux jaunes, fondant à 83°, a donné :

Matière.....	0,2110
Chlorure d'argent.....	0,1937
Chlore trouvé pour cent.....	22,70
calculé pour $\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}.\text{AzO}^2$	22,54

Le produit obtenu dans l'action de l'hexachlorophénol sur le benzène, est donc du benzène monochloré, que j'ai caractérisé en le distillant et en le transformant en mélange d'ortho et para-mononitro-monochlorobenzène.

Le benzène monochloré bout à 132°; traité par l'acide azotique fumant, il se transforme en un mélange de deux dérivés nitrés isomères (M. Jungfleish), le para-nitro-monochlorobenzène cristallisé en grandes lames jaunes fusibles à 83° et l'ortho-nitro-monochlorobenzène liquide. Ce sont ces deux isomères que j'ai obtenus par l'action de l'acide azotique.

La masse solide jaune, restée dans le tube, est traitée par le benzène bouillant, qui laisse un résidu blanc de perchlorodioxydiphénylène fusible à 318-320°, provenant de la décomposition de l'hexachlorophénol à la température de 210°; la solution benzénique abandonne, par refroidissement, des cristaux de pentachlorophénol, avec un peu de chlorure de Julin.

Dans cette expérience, la température ayant été élevée jusqu'à 215°, il était à craindre que la production du benzène monochloré soit due uniquement au chlore libre, formé dans la décomposition de l'hexachlorophénol, puisque j'ai isolé du perchlorodioxydiphénylène et un peu de chlorure de Julin.

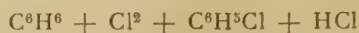
Aussi le même essai a été reproduit en chauffant seulement à 160-170°, de l'hexachlorophénol et du benzène, pendant vingt heures. J'ai obtenu du pentachlorophénol et du benzène monochloré, accompagnés d'une petite quantité de cette matière huileuse jaune, qui se forme toutes les fois que l'hexachlorophénol est chauffé au-dessus de 150°; mais il n'y avait pas de perchlorodioxydiphénylène et de chlorure de Julin. A cette température, la transformation est très lente, il s'était à peine décomposé un huitième de l'hexachlorophénol.

La réaction peut donc être représentée par :



Il ne doit donc pas se former d'acide chlorhydrique; si j'en ai obtenu dans la première expérience, c'est qu'une partie de

l'hexachlorophénol avait été décomposée en perchlorodioxydiphénylène et chlore ; celui-ci, réagissant sur le benzène, avait donné du benzène monochloré et de l'acide chlorhydrique :



Dans la seconde expérience, au contraire, il s'est à peine dégagé des traces d'acide chlorhydrique.

2°. — ACTION DE L'ALCOOL ABSOLU (ETHANOL).

Langer (1) a trouvé que l'hexachlorophénol est décomposé en pentachlorophénol, quand on le chauffe à l'ébullition avec de l'alcool ; mais il n'a pas cherché quelle transformation subissait ce liquide.

Pour bien déterminer cette réaction, j'ai chauffé de l'hexachlorophénol avec de l'alcool à différentes températures. Dans ces expériences, il s'est formé du pentachlorophénol, qui a été caractérisé par son point de fusion 185-186°, sa solubilité dans la soude et le dosage du chlore.

1° Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, 20 gr. d'hexachlorophénol et 50 gr. d'alcool absolu ont d'abord été chauffés à l'ébullition pendant sept heures. Après refroidissement, le ballon contient une masse cristalline jaune et un liquide de même couleur. Par distillation au bain-marie, il passe de l'alcool ayant une odeur très prononcée d'aldéhyde ; il contient de l'acide chlorhydrique libre, et réduit faiblement l'azotate d'argent ammoniacal ; mais je n'ai pas constaté l'odeur de chlorure d'éthyle.

La décomposition de l'hexachlorophénol est très lente à la température d'ébullition de l'alcool ; après sept heures de contact, il ne s'était pas décomposé la moitié du produit.

2° Dans une autre expérience, 20 gr. d'hexachlorophénol et

(1) *J. Liebig's Ann. d. Chemie*, 215, 1882, p. 121

40 c. c. d'alcool absolu ont été chauffés, pendant 8 heures, en tube scellé à 130-140°. En ouvrant le tube, il se dégage environ 50 c. c. d'un gaz à odeur éthérée, qui est recueilli sur le mercure; en refroidissant l'éprouvette avec de l'éther ordinaire, on condense une partie du gaz, sous forme de gouttelettes qui se vaporisent très rapidement par une faible élévation de température; ce gaz est soluble dans l'alcool et brûle avec une flamme blanche bordée de vert. Ces propriétés sont suffisantes pour caractériser le chlorure d'éthyle.

Le liquide distillé possède une forte odeur d'aldéhyde, contient de l'acide chlorhydrique libre et réduit énergiquement l'azotate d'argent ammoniacal.

3° On chauffe pendant vingt heures à 150-160°, 45 grammes d'hexachlorophénol et 20 gr. d'alcool absolu; après refroidissement, le tube contient des cristaux très colorés en brun-noirâtre et un liquide brun. En fondant à la lampe la pointe très fine du tube, et en faisant passer le gaz qui se dégage dans un mélange réfrigérant, je puis condenser environ 2 c.c. d'un liquide bouillant à 10° et présentant tous les caractères du chlorure d'éthyle; il s'échappe aussi un peu d'acide chlorhydrique.

Lorsqu'il n'y a plus de dégagement gazeux, le liquide restant est versé dans un petit ballon et distillé au bain-marie; au produit de la distillation, on ajoute de l'éther saturé de gaz ammoniac; il ne se produit pas de cristaux, l'alcool empêchant leur formation; mais, après évaporation à basse température, il reste un enduit cristallin incolore, possédant l'odeur caractéristique de l'aldéhydate d'ammoniaque, fusible, volatil, combustible, réduisant très énergiquement l'azotate d'argent ammoniacal.

La très petite quantité de liquide restant dans le ballon se sépare en deux couches: la partie supérieure, peu colorée, contient de l'eau; l'inférieure, presque noire, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, possède une odeur désagréable et donne, par distillation, quelques gouttes d'un liquide réduisant l'azo-

tate d'argent ammoniacal ; elle est très probablement formée en grande partie de paraldéhyde.

4° A une température de 180-185°, pendant 24 heures, il se produit de l'éther chlorhydrique libre ; le contenu du tube est presque noir et possède une odeur empyreumatique très désagréable.

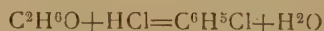
Par distillation du liquide au bain-marie, on obtient quelques gouttes d'un liquide incolore réduisant l'azotate d'argent ammoniacal et donnant avec l'éther ammoniacal l'odeur de l'aldéhydate d'ammoniaque ; mais, la majeure partie, restée dans le ballon, n'est pas miscible à l'eau. C'est très probablement un mélange de paraldéhyde et de produits tels que l'oxychlorure d'éthylidène de Lieben, résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde, puisque, par distillation au bain de sable, les quelques gouttes de liquide obtenu contiennent un peu d'aldéhyde et une trace de chlore.

Ces expériences montrent que l'alcool est décomposé par l'hexachlorophénol en aldéhyde et acide chlorhydrique :



L'aldéhyde, qui a été caractérisée par la réduction de l'azotate d'argent ammoniacal, est en grande partie transformée, à température élevée, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en ses modifications isomériques ou en combinaisons chlorhydriques.

L'acide chlorhydrique formé dans la réaction, se trouvant en présence de l'alcool, donne, comme produit secondaire, de l'éther chlorhydrique.



dont la proportion augmente avec le temps et la température, comme l'a montré M. Berthelot.

ACTION DE L'ALCOOL BENZYLIQUE (MÉTHYLOL-BENZÈNE).

Pour savoir comment l'hexachlorophénol réagit sur l'alcool benzylique, j'ai chauffé en tube scellé, à 150-160° pendant 22 heures, 45 gr. (1 mol.) d'hexachlorophénol et 16 gr. 2 (1 mol.) d'alcool benzylique.

En fondant à la lampe la pointe du tube refroidi, on voit s'échapper beaucoup d'acide chlorhydrique, tandis qu'il reste des cristaux jaunes et un liquide jaune brun, qui est séparé en renversant le tube dans un ballon.

Soumis à la distillation, il passe en grande partie à 176-178°, et donne un liquide jaune, d'odeur irritante de chlorure de benzyle, non miscible à l'eau, brûlant avec une flamme fuligineuse bordée de vert. Le point d'ébullition et le dosage du chlore montrent que ce liquide est du chlorure de benzyle :

Matière.....	0,3748
Chlorure d'argent	0,4316
Chlore trouvé, pour cent.....	28,47
— calculé pour $C^6H^5.CH^2Cl$	28,06

Le liquide passé à la distillation, aussi bien que celui dont les cristaux étaient imprégnés et que j'ai retiré par dissolution dans l'éther de pétrole, ne contiennent pas d'aldéhyde benzylique, comme je m'en suis assuré au moyen du bisulfite de sodium, avec lequel je n'ai pas obtenu de combinaison cristallisée, ainsi que par la diméthylaniline qui n'a pas donné la réaction du vert malachite.

La dissolution, dans le benzène bouillant, de la partie solide abandonne d'abord par refroidissement des aiguilles incolores de pentachlorophénol, caractérisé par le point de fusion et le dosage du chlore.

Par évaporation lente du liquide benzénique, d'où s'étaient déposés les premiers cristaux de pentachlorophénol, j'ai obtenu de très gros prismes incolores, aplatis, bien nets et définis,

qui se reproduisaient par de nouvelles cristallisations lentes ; mais leur point de fusion, variable entre des limites très étendues (120-160°), montrait que ces cristaux n'étaient pas purs.

En effet, en traitant par l'eau bouillante j'ai séparé : 1° du pentachlorophénol pur, presque insoluble dans l'eau, soluble dans la soude et fondant à 185-186° après dessiccation complète ; 2° de l'acide benzoïque pur, fondant à 121°.

L'acide benzoïque et le pentachlorophénol paraissent donc former, soit une sorte de combinaison très instable, soit un mélange qui a la propriété de cristalliser en gros prismes et d'être facilement décomposé par l'eau.

En résumé, l'hexachlorophénol, chauffé à 150-160° avec l'alcool benzylique, transforme celui-ci en chlorure de benzyle (chloro-méthyl-benzène) et acide benzoïque (acide benzène-méthylïque), tout en se décomposant en pentachlorophénol et acide chlorhydrique :



ACTION DU PHÉNOL (BENZÉNOL).

En chauffant 45 gr. d'hexachlorophénol (1 mol.) et 14 gr. de phénol (1 mol.) à 150-160° pendant 24 heures, j'ai obtenu beaucoup d'acide chlorhydrique et des cristaux fortement imprégnés d'un liquide visqueux, noirâtre ; celui-ci est dissous dans le benzène froid, qui laisse des cristaux peu colorés de pentachlorophénol solubles dans la soude et fondant à 184-185°, après recristallisation.

La solution benzénique est distillée ; le benzène passe le premier, puis la distillation s'arrête et ne recommence qu'à 178° ; à partir de cette température, le thermomètre monte assez rapidement jusqu'à 185°, pendant qu'il passe un peu de phénol ; puis de 200° à 225°, il distille environ 4cc. de liquide. La matière se décomposant avec dégagement d'acide chlorhydrique à une température plus élevée, je cesse l'opération et verse le liquide noir dans une capsule où il se solidifie bientôt.

Le liquide passé à la distillation de 200° à 225° est traité par l'acide azotique fumant, ajouté goutte à goutte et en refroidissant. Après 24 heures de contact, la solution azotique est versée dans un peu d'eau : il se précipite un liquide rouge orangé foncé, qui se prend en masse. Cette matière solide, dissoute dans le benzène, donne, par évaporation lente de la solution, des aiguilles fusibles, les unes à 110° et les autres à 114° ; le dosage du chlore montre que c'est un mélange de dinitrochlorophénol et de trinitrophénol, fort difficiles à séparer.

La réaction est donc très complexe, puisque j'ai obtenu seulement 4cc. d'un mélange de phénol et de phénol monochloré, formé suivant la relation :



et que le reste est un mélange de matières noirâtres, dont la production s'accompagne d'un dégagement assez considérable d'acide chlorhydrique.

VII. — ACTION DES ANHYDRIDES D'ACIDES.

Les anhydrides d'acides, chauffés avec l'hexachlorophénol à une température supérieure à 160°, produisent les éthers correspondants du pentachlorophénol et un acide chloré :



Cette réaction m'a permis de préparer l'acétate de pentachlorophénol, déjà décrit par MM. Weber et Wolff(1), d'obtenir et de donner les propriétés du propionate, du butyrate et du benzoate de pentachlorophénol.

(1) *Berichte d. deuts. Chem. Ges.*, 18, p. 336.

1°. — ANHYDRIDE ACÉTIQUE.

L'hexachlorophénol, chauffé pendant 24 heures à 155-165° avec de l'anhydride acétique, n'est pas complètement transformé, car il reste encore un peu d'hexachlorophénol non attaqué; celui-ci a été séparé des aiguilles incolores constituant la plus grande partie du produit solide, par évaporation lente de la solution benzénique, suivie d'un triage mécanique des cristaux jaunes d'hexachlorophénol.

Deux cristallisations dans le benzène ont suffi pour purifier ces aiguilles et obtenir des cristaux incolores d'acétate de pentachlorophénol, fondant à 148,5-149°,5 et donnant pour le dosage du chlore :

	I	II
Matière.....	0,3572	0,3922
Chlorure d'argent.....	0,8266	0,9142
Chlore trouvé pour cent.....	57,22	57,63
» calculé pour $C^6Cl^5O.C^2H^3O$.	57,53	

Ce corps a été obtenu par MM. Weber et Wolff, en chauffant du pentachlorophénol avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium.

Désirant préparer de l'acétate de pentachlorophénol par le pentachlorophénol, pour faire une identification dont il sera question plus loin, j'ai d'abord constaté que l'addition d'acétate de sodium est inutile, car j'ai obtenu l'acétate de pentachlorophénol en chauffant 45 gr. de pentachlorophénol avec 40 gr. d'anhydride acétique, pendant dix heures à l'ébullition, au réfrigérant ascendant.

Après refroidissement, le liquide est décanté, la masse solide est lavée avec un peu d'éther de pétrole pour enlever les impuretés, puis dissoute dans le benzène; la solution abandonne des cristaux incolores fondant à 147-149°, qu'il suffit de faire recristalliser une fois pour avoir un produit pur.

20. — ANHYDRIDE PROPIONIQUE.

Dans un ballon à long col, muni d'un réfrigérant ascendant, 45 gr. d'hexachlorophénol et 30 gr. d'anhydride propionique sont chauffés à l'ébullition pendant 20 heures; il se dégage de l'acide chlorhydrique.

Après refroidissement, le liquide brun foncé reste en surfusion et ne se solidifie qu'au bout de 24 heures environ, en une masse cristalline, formée de longues aiguilles.

Trop soluble dans le benzène pour que ce dissolvant puisse être utilisé, la substance est purifiée par plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole et une décoloration au noir animal; j'obtiens enfin de longues et fines aiguilles, absolument blanches, flexibles, très légères, un peu grasses au toucher.

Ce propionate de pentachlorophénol, pulvérisé et desséché, fond à 78°,5 et donne à l'analyse :

I. Matière.....	0,3434
Chlorure d'argent.....	0,7676
II. Matière.....	0,3921
Acide carbonique.....	0,4756
Eau.....	0,0558

Ou, en centièmes :

	Trouvé :		Calculé pour : $C^6Cl^{15}O.C^3H^5O$
	I	II	
Cl.....	55,27	»	55,04
C.....	»	33,08	33,49
H.....	»	1,58	1,55

Le propionate de pentachlorophénol est si soluble dans le benzène, que quelques gouttes suffisent pour dissoudre une assez grande quantité de propionate et que la vapeur de benzène fait éprouver un commencement de fusion aux petits cristaux.

Peu soluble dans l'éther de pétrole froid, il se dissout un peu mieux à l'ébullition; par évaporation de la solution faite à froid,

le propionate de pentachlorophénol cristallise en faible partie au fond du récipient sous forme de belles houppes soyeuses blanches, tandis que le reste grimpe le long des parois, pour former, sur les bords du cristalliseur et même sur la face externe, un volumineux bourrelet composé de fins cristaux arborescents. La purification du produit est beaucoup facilitée par cette curieuse propriété, les impuretés étant entraînées à la partie supérieure.

3^o — ANHYDRIDE BUTYRIQUE.

En chauffant, pendant 24 heures au bain d'huile à 160-170°, un mélange de 55 gr. d'hexachlorophénol et de 40 gr. d'anhydride butyrique, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, j'obtiens un léger dégagement d'acide chlorhydrique.

Après refroidissement, la matière reste liquide à la température ordinaire, même après avoir été soumise à plusieurs reprises à des températures de 0° à -10° et même après avoir été maintenue pendant deux heures entre -20° et -27°; le liquide s'épaissit, mais ne présente pas trace de cristallisation.

Une partie de la substance est agitée avec de l'eau, séparée, séchée sur le chlorure de calcium; elle ne se solidifie pas à -27°.

J'essaye sans succès d'en distiller une autre portion dans le vide; un peu d'anhydride butyrique passe à la distillation, puis, vers 158-160° la matière brunit et se décompose en donnant de l'acide chlorhydrique.

L'évaporation de la solution dans l'éther de pétrole ne réussit pas mieux à faire cristalliser la substance.

Toutefois, après une quinzaine de jours d'un froid très rigoureux, pendant lesquels la température a varié de -5° à -15°, il s'est formé de petits cristaux nacrés, présentant tous les caractères et propriétés du butyrate de pentachlorophénol qui sera étudié dans un autre chapitre.

4°. — ANHYDRIDE BENZOÏQUE.

L'hexachlorophénol et l'anhydride benzoïque, chauffés au bain d'huile à 140°, pendant 24 heures, ne se combinent pas ; la solution du produit dans le benzène, abandonne l'hexachlorophénol qui avait été employé, sous forme de gros prismes jaunes, imprégnés d'anhydride benzoïque, rendu visqueux par le dissolvant.

Dans une seconde expérience, le mélange des deux corps, enfermé dans un tube, a été soumis pendant 20 heures, à une température de 170-180°. La masse jaune, cristallisée, qui se trouve dans le tube après refroidissement, est traitée par le benzène chaud ; la dissolution abandonne des cristaux imprégnés d'un liquide huileux, formé surtout d'anhydride benzoïque, que l'on enlève par essorage et par l'éther de pétrole. L'évaporation très lente de la solution benzénique permet de séparer des cristaux d'hexachlorophénol non transformé, et de petits prismes incolores, très réfringents, dont les faces et les arêtes sont généralement courbes ; purifiés par plusieurs cristallisations, ils fondent à 159-160° et donnent à l'analyse :

I. Matière	0,3180
Chlorure d'argent.....	0,6173
II. Matière.....	0,4021
Acide carbonique.....	0,6235
Eau	0,0514

soit, en centièmes :

	Trouvé :		Calculé pour : $C^6Cl^5O.C^6H^5.CO$
	I	II	
Cl	48,00	»	47,91
C	»	42,18	42,10
H	»	1,42	1,35

Les propriétés du benzoate de pentachlorophénol, que j'ai aussi obtenu par le chlorure de benzoyle et l'hexachlorophénol

en présence du chlorure d'aluminium, seront étudiées au chapitre suivant.

VIII. — SYNTHÈSES AU MOYEN DE CHLORURE D'ALUMINIUM.

La remarquable méthode de synthèse de MM. Friedel et Crafts, au moyen du chlorure d'aluminium, appliquée à l'hexachlorophénol, m'a donné des résultats nouveaux et inattendus :

1° Le chlorure d'aluminium anhydre et l'hexachlorophénol se combinent pour donner un composé organo-métallique cristallisé, que l'eau décompose en chlore et pentachlorophénol. Mais, en faisant varier les conditions de l'expérience, et surtout la température, on obtient, soit de la quinone tétrachlorée et du pentachlorophénol, soit de l'oxychlorure de carbone et du benzène hexachloré ; soit un nouveau corps, le carbonate de phényle-perchloré, $\text{CO}(\text{O.C}^6\text{Cl}^5)^2$.

2° Les chlorures d'acides, réagissant sur le mélange d'hexachlorophénol et de chlorure d'aluminium, donnent des combinaisons cristallisées, que l'eau décompose en formant des éthers correspondants du pentachlorophénol, éthers dont la préparation au moyen des anhydrides d'acides et de l'hexachlorophénol, a été donnée dans le chapitre précédent.

3° Le benzène et le chlorure de benzyle ne se combinent pas.

Plusieurs essais de synthèse directe, au moyen des substances non diluées, ne me donnant pas de bons résultats, j'ai fait réagir le chlorure d'aluminium sur les substances dissoutes, au préalable, dans le sulfure de carbone ou dans le chloroforme.

Malgré cette dissolution dans un liquide, qui a surtout pour but de modérer la réaction, celle-ci s'opère très rapidement dès qu'une température suffisante a été atteinte ; on doit même éviter de trop chauffer, car il y a toujours une tendance très marquée à la polymérisation, dès que le mélange est maintenu pendant

quelque temps à la température d'ébullition du sulfure de carbone. Lorsque cet accident arrive, on obtient un produit organo-métallique plus ou moins complètement polymérisé, insoluble dans les dissolvants.

Ordinairement, on constate la formation de gros cristaux, jaunes ou bruns, décomposables par l'eau; ce sont des combinaisons organo-métalliques intermédiaires, généralement bien cristallisées, certainement analogues à celles qui ont été obtenues par M. Perrier (1) et qui résultent de la combinaison d'une molécule de chlorure d'aluminium anhydre avec 2 molécules de chacun des corps mis en présence.

A. — HEXACHLOROPHÉNOL ET CHLORURE D'ALUMINIUM ANHYDRE.

I. — Dans une première expérience, 30 gr. d'hexachlorophénol (1 mol.) et 3 gr. 20 de chlorure d'aluminium anhydre ($1/8$ de mol.), ont été chauffés en tube scellé à 160-165° pendant vingt heures; à l'ouverture du tube, on constate qu'il n'y a pas de pression, il se dégage à peine quelques fumées d'acide chlorhydrique, peut-être une trace d'oxychlorure de carbone, mais il n'y a pas de chlore libre.

La masse brune, molle, d'aspect cristallin, projetée dans de l'eau, donne un dégagement de chaleur à peine sensible et se décompose peu à peu en devenant jaune clair, pendant qu'il se forme un peu de chlore libre; le produit de la décomposition est recueilli sur un filtre, lavé, séché et traité par le benzène bouillant, qui laisse un résidu brun, complètement insoluble, contenant du chlore, du carbone et de l'aluminium; c'est une combinaison organo-métallique polymérisée.

La solution benzénique abandonne plusieurs sortes de cristaux, parmi lesquels je sépare d'abord mécaniquement des aiguilles de pentachlorophénol, presque blanches; celles-ci,

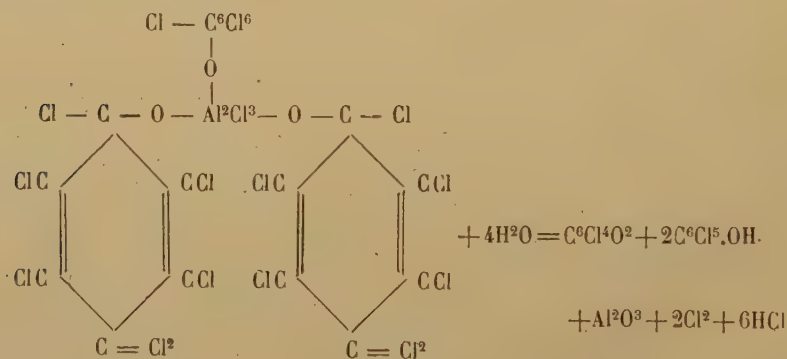
(1) *Comptes rendus Acad. Sciences*, 1894.

après purification, sont solubles dans la soude, fondent à 184-185° et donnent pour le dosage du chlore :

Matière	0,3132
Chlorure d'argent.....	0,8426
Chlore trouvé pour cent.....	66,52
» calculé pour $C^6Cl^5.OH$	66,60

Après séparation de la plus grande partie du pentachlorophénol, la matière est traitée par la ligroïne, qui laisse un résidu jaune de chloranile, sublimable par la chaleur en belles paillettes jaune d'or, soluble dans la soude avec coloration rouge, fusible à 286-288°, en tube fermé, en un liquide jaune orangé. La dissolution dans la ligroïne abandonne ensuite du pentachlorophénol et des matières brunes non cristallisables, imprégnées d'une huile visqueuse.

Dans cette réaction, puisqu'il ne s'est pas dégagé du chlore à 160-165°, on peut en conclure, avec beaucoup de probabilités, qu'il s'est formé une combinaison organo-métallique d'une molécule de chlorure d'aluminium avec deux, trois ou même six molécules d'hexachlorophénol. Ce produit d'addition, décomposé par l'eau, a donné du chloranile, du pentachlorophénol, de l'alumine, du chlore et de l'acide chlorhydrique :



C'est l'explication la plus plausible, car il s'est formé environ deux fois plus de pentachlorophénol que de chloranile.

II. — On chauffe en tube scellé, pendant 24 heures à 170-175°, 30 gr. d'hexachlorophénol (2 mol.) et 13 gr. 5 (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre. En ouvrant le tube, il se dégage beaucoup d'oxychlorure de carbone, facilement reconnaissable à son odeur, à son action physiologique ; le gaz obtenu n'émet pas de fumées à l'air, n'est pas mélangé à du chlore libre et donne, avec l'eau de chaux, un précipité de carbonate qui se dissout très rapidement dans l'acide chlorhydrique formé par la décomposition de l'oxychlorure de carbone par la chaux

La matière contenue dans le tube est semi-fluide, noire, avec de très longues aiguilles moins colorées ; projetée dans de l'eau, elle se décompose avec dégagement d'une grande quantité d'oxychlorure de carbone, tandis qu'elle prend une coloration jaune soufre. Laisseé pendant 24 heures dans l'eau, puis séchée, elle se présente sous l'aspect d'une masse formée de très longues aiguilles blanchâtres, flexibles, imprégnées d'une matière visqueuse jaune.

L'éther de pétrole sépare la substance huileuse et laisse des aiguilles blanches, qui sont dissoutes dans le benzène bouillant ; par refroidissement, il se forme dans cette solution, des fines aiguilles blanches de chlorure de Julin, fondant à 220-222° et donnant à l'analyse :

Matière.....	0,2339
Chlorure d'argent.....	0,7053
Chlore trouvé pour cent.....	74,56
» calculé pour C^6Cl^6	74,73

Dans ces conditions, le chlorure d'aluminium a donc décomposé l'hexachlorophénol en benzène hexachloré et oxychlorure de carbone, comme produits principaux.

III. — En ajoutant 1 mol. de chlorure d'aluminium anhydre à une solution froide de 2 mol. (30 gr.) d'hexachlorophénol dans 80 gr. de sulfure de carbone, on constate une élévation très

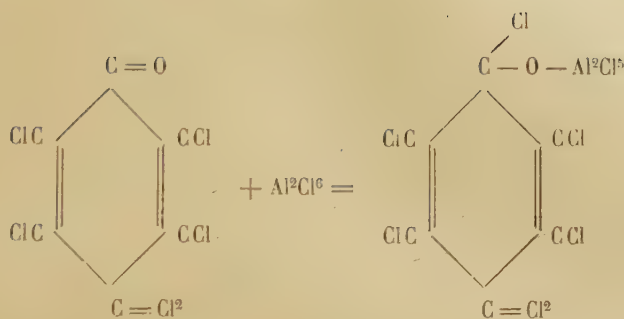
notable de la température, correspondant à la formation d'une combinaison, qui peut être mise en évidence en refroidissant le liquide. Pour terminer la réaction, je chauffe pendant quelques minutes, à 40-50°, et laisse refroidir. La solution, d'abord jaune, est devenue brune par l'élévation de température.

Le lendemain, le ballon contient des cristaux bruns, translucides, recouverts d'un liquide plus foncé; celui-ci, décanté dans une capsule, abandonne, par évaporation du sulfure de carbone, un résidu jaune à odeur de chlorosulfure de carbone et de chlorure de soufre qui, traité par l'eau, séché, puis cristallisé dans le benzène, donne des cristaux de soufre et de pentachlorophénol.

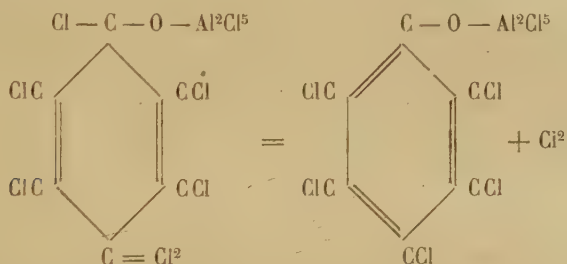
Les cristaux bruns, essorés rapidement et mis sur du papier pendant quelques minutes, pour faire évaporer le sulfure de carbone, ont l'odeur du chlorosulfure de carbone et du chlorure de soufre. Au contraire, si on les met rapidement sous une cloche et si on les abandonne pendant plusieurs jours dans le vide, en présence de l'acide sulfurique, ils deviennent jaunes, sans dégagement d'acide chlorhydrique; mais, dès qu'ils sont exposés de nouveau à l'air humide, on voit se produire des fumées d'acide chlorhydrique, sans odeur de chlorosulfure de carbone.

Le produit se décompose lentement par l'eau et donne une poudre jaune, qui est lavée et desséchée; le benzène la dissout en se colorant en brun, et la solution abandonne un résidu formé en grande partie de cristaux assez colorés de pentachlorophénol; enfin, je puis séparer environ 0 gr. 20 à 0 gr. 30 de petits cristaux blancs fusibles à 260-265°, le reste étant composé de matières brunes non cristallisables.

La formation du pentachlorophénol s'interprète très aisément: dans la première phase de la réaction, l'hexachlorophénol et le chlorure d'aluminium se combinent avec dégagement de chaleur, pour donner un produit d'addition:



qui est décomposé, par l'élévation de température, en penta-chlorophénate de chlorure d'aluminium et chlore :



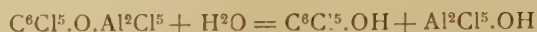
Le chlore, mis en liberté, réagit sur le sulfure de carbone, pour donner du chlorosulfure de carbone et du chlorure de soufre (Kolbe) (1):



La formation du chlorosulfure de carbone s'accompagne, en effet, de celle du chlorure de soufre, dont on perçoit très nettement l'odeur en décantant le sulfure de carbone non traité par l'eau; cette odeur est surtout bien manifeste à la fin de l'évaporation du liquide; de plus, le produit du traitement par l'eau contient un peu de soufre, qui a été caractérisé par sa combustibilité, accompagnée de formation d'anhydridesulfureux.

(1) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XLV, p. 43 et LIV, p. 147

Enfin, dans la dernière phase, l'eau décompose le pentachlorophénate de chlorure d'aluminium en donnant du pentachlorophénol :



IV. — L'expérience précédente est recommencée ; mais, après avoir ajouté le chlorure d'aluminium, on chauffe pendant 8 heures environ au bain-marie et au réfrigérant ascendant, à l'ébullition du sulfure de carbone. Le produit obtenu, beaucoup plus coloré que dans l'expérience précédente, contient aussi du chlorosulfure de carbone et du chlorure de soufre ; l'eau le décompose lentement, en produisant une matière brune à odeur légèrement alliagée.

Après dessiccation, je constate qu'il est très peu soluble dans le benzène, avec lequel il donne un liquide presque noir, d'où je ne sépare qu'une très petite quantité de pentachlorophénol, beaucoup de matière noirâtre incristallisable et environ 3 grammes d'une substance blanchâtre, très peu soluble dans le benzène, qui est cependant son meilleur dissolvant.

Purifiée par plusieurs cristallisations, cette matière se présente sous forme de très petits cristaux parfaitement blancs, nacrés, commençant à se sublimer vers 250°, fondant à 265-268°, volatils sans décomposition.

Ce corps, très stable, est complètement insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool, la ligroïne ; il se dissout un peu mieux dans le benzène. La solution aqueuse de soude ne le dissout pas, même après deux heures d'ébullition.

Cette substance ne contient pas de soufre, et donne à l'analyse :

I. Matière	0,2857
Chlorure d'argent	0,7328
II. Matière	0,2595
Chlorure d'argent	0,6640
III. Matière	0,3852
Acide carbonique	0,3936
Eau	0,0066

IV. Matière.....	0,4697
Acide carbonique	0,4842
Eau.....	0,0049

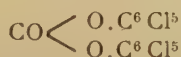
ou, en centièmes :

	Trouvé :			
	I	II	III	IV
Cl	63,42	63,27	»	»
C	»	»	27,86	28,11
H	»	»	0,19	0,09

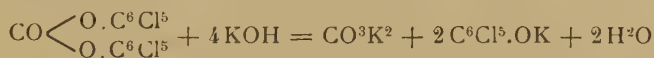
La théorie exige :

	Calculé pour : C ¹³ Cl ¹⁰ O ³
Cl	63,50
C	27,91
H	0,00

Cet oxychlorure de carbone est le carbonate de phényle perchloré :



En effet, il se décompose lentement, lorsqu'on le chauffe pendant cinq à six heures, avec une solution concentrée et claire de potasse caustique dans l'alcool absolu; on obtient un précipité de carbonate de potassium, et une liqueur contenant du pentachlorophénate de potassium :



Le carbonate de potassium a été caractérisé de la façon suivante : on décante la solution alcoolique, on lave plusieurs fois le précipité avec de l'alcool absolu et on le recueille sur un filtre; après évaporation de l'alcool, le résidu déliquescent, se dissout rapidement dans très peu d'eau, pour donner une solution fortement alcaline au tournesol et dégageant de l'acide carbonique par addition d'acide chlorhydrique.

Par évaporation de la solution alcoolique, j'ai obtenu des cristaux de pentachlorophénate de potassium, dans lesquels le pentachlorophénol a été mis en évidence et caractérisé par son point de fusion et le dosage du chlore.

La formation du carbonate de phényle perchloré, s'explique très bien par la production d'oxychlorure de carbone, dans l'expérience II ; ce corps, réagissant sur le pentachlorophénate de chlorure d'aluminium, donne du carbonate de phényle perchloré et régénère le chlorure d'aluminium anhydre :



En résumé, le chlorure d'aluminium réagit sur l'hexachlorophénol d'une façon différente, suivant les conditions dans lesquelles on se place :

1° Chauffé à 160-165°, avec très peu de chlorure d'aluminium, l'hexachlorophénol donne une combinaison que l'eau décompose en pentachlorophénol et quinone tétrachlorée.

2° A 170-175°, on obtient de l'oxychlorure de carbone et du benzène hexachloré.

3° A basse température, et en présence du sulfure de carbone, il se produit une combinaison, que l'eau décompose avec formation de pentachlorophénol.

4° En chauffant le mélange d'hexachlorophénol, de chlorure d'aluminium et de sulfure de carbone, pendant plusieurs heures, à la température d'ébullition de ce liquide, j'ai obtenu du pentachlorophénol et un nouveau corps, le carbonate de phényle perchloré, $\text{CO} (\text{O} \cdot \text{C}^6\text{Cl}^5)^2$.

B. — ACTION DES CHLORURES D'ACIDES. — FORMATION DES ÉTHERS CORRESPONDANTS DU PENTACHLOROPHÉNOL.

Du chlorure d'aluminium anhydre, projeté dans une solution d'hexachlorophénol et d'un chlorure d'acide, dans le sulfure de carbone (la température étant de 10° à 15°), détermine

une faible élévation de la température du liquide; il ne se dégage ordinairement pas d'acide chlorhydrique, ou tout au moins une quantité insignifiante. En élevant peu à peu la température, on obtient vers 35-40°, une réaction, parfois assez violente, accompagnée d'un dégagement d'acide chlorhydrique, en même temps que se forment des cristaux jaunes, transparents, devenant très facilement bruns ou même noirs sous l'influence d'une élévation de température, surtout si elle est maintenue pendant quelque temps.

Dans cette première partie de la réaction, il ne se dégage que très peu d'acide chlorhydrique. Celui-ci a été dosé une seule fois, dans l'action du chlorure de benzoyle : pour 30 gr. d'hexachlorophénol, il s'est dégagé seulement 0 gr. 68 d'acide chlorhydrique, soit un peu moins de deux dixièmes de molécule de HCl pour une molécule de C^6Cl^6O .

La réaction terminée, le produit est traité par l'eau, qui le décompose rapidement et avec un grand dégagement de chaleur si l'eau est tiède ou en petite quantité, c'est-à-dire en masse insuffisante pour modérer la réaction; très lentement, au contraire, si on opère à basse température, par exemple en projetant la substance dans une grande quantité d'eau froide.

Le sulfure de carbone, et surtout le résidu de son évaporation, possèdent une odeur très-désagréable, irritante et suffoquante de chlorosulfure de carbone, provenant de l'action du chlore sur le sulfure de carbone à la température ordinaire, comme dans les expériences précédentes.

La décomposition du dérivé organo-métallique doit se faire à basse température, pour éviter une polymérisation partielle; aussi, comme cette décomposition est très lente, il est indispensable de laisser en contact pendant 24 heures; au bout de ce temps, le liquide aqueux, dans lequel nage une partie du produit, est décanté sur un filtre; le sulfure de carbone, tenant en dissolution une petite quantité de substance, est mis dans une capsule et abandonné à l'air pendant deux jours, pour que le chlorosulfure de carbone soit com-

plètement volatilisé; le résidu de l'évaporation est enfin lavé plusieurs fois à l'eau.

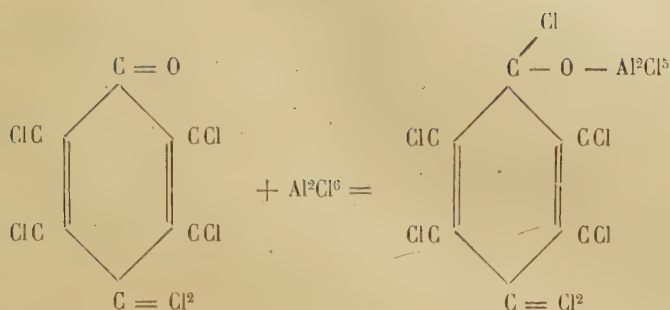
Après dessiccation, les deux produits, qui ont généralement une odeur alliacée rappelant l'oignon, ou bien une odeur de menthe poivrée (chlorure de benzoyle), sont réunis et dissous ensemble dans le benzène, qui laisse un résidu brun plus ou moins abondant, insoluble dans les dissolvants ordinaires, infusible, contenant du carbone, de l'aluminium, du chlore, et dont la proportion est d'autant plus faible que la durée de la réaction a été plus courte et la température moins élevée.

La solution benzénique, de couleur généralement brune, abandonne des cristaux ordinairement faciles à purifier par cristallisations dans le benzène ou l'éther de pétrole.

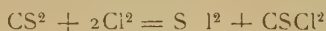
La composition centésimale, les propriétés physiques et chimiques des corps ainsi obtenus, sont celles des *éthers du pentachlorophénol*, que ce mode de formation permet de préparer non seulement à un grand état de pureté, mais encore avec un rendement élevé, pouvant atteindre facilement 90 pour cent du rendement théorique; pour cela, il faut avoir la précaution d'achever la réaction en chauffant le mélange pendant cinq ou dix minutes seulement, à l'ébullition du sulfure de carbone, pour éviter la production de pentachlorophénol, difficile à séparer.

J'ai préparé de cette façon, l'acétate de pentachlorophénol, déjà connu; le propionate, le butyrate et le benzoate de pentachlorophénol, que j'avais déjà obtenus, pour la première fois, en chauffant l'hexachlorophénol avec les anhydrides d'acides.

La première phase de la réaction est caractérisée par une élévation de température accompagnée du dégagement d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, moins de $\frac{1}{5}$ de molécule pour une molécule d'hexachlorophénol, lorsqu'on chauffe vers 35-40°. En négligeant, pour le moment, cette petite quantité d'acide chlorhydrique, on peut admettre, comme précédemment, qu'il se forme d'abord le produit d'addition :

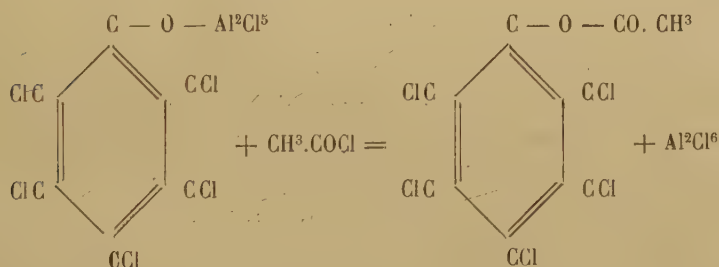


que la chaleur transformerait en pentachlorophénate de $\text{Al}^2 \text{Cl}^5$, avec perte de Cl^2 ; le chlore se trouvant à l'état naissant en présence du sulfure de carbone, donne du chlorure de soufre et du chlorosulfure de carbone :



dont la présence a été constatée.

Le chlorure d'acide réagit à son tour sur le pentachlorophénate de chlorure d'aluminium, pour produire l'éther correspondant du pentachlorophénol ; on a, par exemple, pour l'acétate de pentachlorophénol :



Quant à la formation d'un peu d'acide chlorhydrique, dès qu'on élève la température à 35-40°, elle peut s'expliquer par une réaction secondaire du chlore naissant sur le chlorure d'acide, dont une petite partie serait transformée en produit de substitution.

Telles sont les circonstances qui accompagnent la synthèse des éthers du pentachlorophénol, au moyen du chlorure d'aluminium réagissant sur l'hexachlorophénol et les chlorures d'acides, en solution dans le sulfure de carbone. J'étudierai successivement l'action des chlorures d'acétylène, de propionyle, de butyryle et de benzoyle, en indiquant les principales propriétés des éthers correspondants.

I. CHLORURE D'ACÉTYLE

Dans une dissolution de 11 gr. 8 de chlorure d'acétylène (1 mol.) et de 45 gr. d'hexachlorophénol (1 mol.), dans 120 gr. de sulfure de carbone pur, j'ajoute un peu de chlorure d'aluminium anhydre; comme il ne se produit rien, je chauffe lentement au bain-marie pour provoquer la réaction; elle commence seulement vers 35°, avec un faible dégagement de HCl. A chaque nouvelle addition de chlorure d'aluminium, il se produit un peu d'acide chlorhydrique, qui cesse de se dégager lorsque j'en ai ajouté 20 gr. ($\frac{1}{2}$ mol.); toutefois, dès que la moitié du chlorure d'aluminium a été versée dans le mélange, on voit se former des cristaux jaunes, transparents, qui se réunissent bientôt en une masse compacte devenant brune par une ébullition prolongée du sulfure de carbone.

Le produit, décomposé par l'eau, est jaune, légèrement brun et possède une odeur très désagréable de chlorosulfure de carbone, dont il est débarrassé par dessiccation à l'air. En le dissolvant dans le benzène, j'obtiens, après deux cristallisations dans le benzène, des cristaux incolores, fondant à 149,5-150° 5; après pulvérisation et dessiccation; l'analyse donne les résultats suivants :

I. — Matière.....	0,3230
Chlorure d'argent.....	0,7478
II. — Matière.....	0,2774
Chlorure d'argent.....	0,6430

III. — Matière.....	0,5224
Acide carbonique.....	0,5829
Eau.....	0,0503
IV. — Matière.....	0,4501
Acide carbonique.....	0,5152
Eau.....	0.0449

Ou, en centièmes :

	Trouvé :			
	I	II	III	IV
C.....	»	»	30,43	31,21
H.....	»	»	1,07	1,10
Cl.....	57,25	57,32	»	»

La théorie exige :

	Calculé pour :
	$C^6Cl^{15}O.C^2H^3O$
C.....	31,12
H.....	0,97
Cl.....	57,53

Le poids moléculaire de l'acétate de pentachlorophénol a été déterminé dans le benzène :

Point de congélation du benzène.....	+5°,25
— — après dissolution.....	+4°,065
Poids de benzène.....	29,9644
Substance.....	2,1333

D'où :

$$M = 49 \frac{2,1333 \times 100}{29,9644 \times 1,185} = 294$$

Calculé pour $C^6Cl^{15}O.C^2H^3O$ 308,5

Les cristaux d'acétate de pentachlorophénol, obtenus par cette méthode, sont très purs; ils fondent à 149,5-150°,5. Les échantillons provenant de l'action de l'anhydride acétique sur le pentachlorophénol ou l'hexachlorophénol, et qui paraissaient très purs, avaient d'abord un point de fusion inférieur, 147-

148°, chiffre donné par MM. Weber et Wolff; mais, purifiés par plusieurs cristallisations, ils fondent aussi à 149,5-150°,5.

Très soluble dans le benzène et le chloroforme, surtout à chaud, l'acétate de pentochlorophénol se dissout bien dans l'éther à 65°, peu dans l'alcool et la ligroïne, beaucoup moins dans l'éther de pétrole.

Cristallisé par refroidissement d'une solution saturée à chaud, il se présente sous forme d'aiguilles ou de prismes minces et allongés, non mesurables; cependant, par évaporation lente de la solution benzénique saturée à froid, j'ai réussi à obtenir des prismes assez gros, parfois bien formés, mais présentant souvent des stries longitudinales.

M. Offret a eu l'extrême obligeance d'étudier, au point de vue cristallographique, non seulement l'acétate de pentachlorophénol préparé par cette méthode, mais encore de l'identifier avec l'acétate de pentachlorophénol obtenu par l'action de l'anhydride acétique sur l'hexachlorophénol ou sur le pentachlorophénol; les cristaux nets, provenant de ces trois préparations différentes, ont été obtenus par évaporation lente de la solution benzénique saturée à froid. Voici les résultats qu'il me communique :

Système cristallin. — Monoclinique.

Angle des axes. — $\alpha\beta = 99^{\circ}30'$.

Paramètres des axes. — $a = 2.158$ $b = 1$ $c = 1.581$.

Faces:	$\left. \begin{array}{l} h^1 \\ (100) \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} m \\ (110) \end{array}$	$\begin{array}{l} o^1 \\ (101) \end{array}$	$\begin{array}{l} o^2 \\ (102) \end{array}$	$\begin{array}{l} p \\ (001) \end{array}$	$\begin{array}{l} a^1 \\ (\bar{1}01) \end{array}$	$\begin{array}{l} e^{\frac{1}{2}} \\ (021) \end{array}$	$\begin{array}{l} d^{\frac{1}{4}} \\ (221) \end{array}$	
		Zone:						Observé:	Calculé:
	$\left. \begin{array}{l} h^1 \\ (100) \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} g^1 \\ (010) \end{array} \right\}$	$m \ h^1 \ (110) \ (100)$				64°50'	(F) (1)	
ZONES			$\left. \begin{array}{l} h^1 \\ (001) \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} o^1 \\ (100) \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} h^1 \ o^1 \ (100) \ (101) \\ h^1 \ o^2 \ (100) \ (102) \end{array}$	47°31'		47°43'	
PRINCIPALES:			$\left. \begin{array}{l} p \\ (001) \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} h^1 \\ (100) \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} h^1 \ p \ (100) \ (001) \\ h^1 \ a^1 \ (\bar{1}00) \ (\bar{1}01) \end{array}$	61°35'		61°42'	
					$\begin{array}{l} h^1 \ p \ (100) \ (001) \\ h^1 \ a^1 \ (\bar{1}00) \ (\bar{1}01) \end{array}$	80°30'		(F)	
					$\begin{array}{l} h^1 \ a^1 \ (\bar{1}00) \ (\bar{1}01) \end{array}$	60° 5'		(F)	
	$\left. \begin{array}{l} p \\ (001) \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} g^1 \\ (010) \end{array} \right\}$	$pe^{\frac{1}{2}} \ (001) \ (021)$				72°15'	72°12'	

(1) La lettre F indique les angles fondamentaux utilisés dans le calcul des éléments du cristal.

ZONES SECONDAIRES :	{	p m {	pm (001) (110)	85°42'	85°59'
		(001) (110) {	p d $\frac{1}{4}$ (001) (221)	70°21'	70° 8'
		a ¹ m {	a ¹ m (101̄) (110)	77°38'	77°45'
		(101̄) (110) {			
		o ¹ m {	o ¹ m (101) (110)	»	73°22'
		(101) (110) {			
		o ¹ e $\frac{1}{2}$ {	o ¹ d $\frac{1}{4}$ (101) (221)	60°19'	60° 4'
		(101) (021) {	o ¹ e $\frac{1}{2}$ (101̄) (021̄)	74°34'	75° 8'
	{	h ¹ e $\frac{1}{2}$ {	h ¹ d $\frac{1}{4}$ (100) (221)	»	63°30'
		(100) (021) {	h ¹ e $\frac{1}{2}$ (100) (021)	»	87° 7'

« Les cristaux d'acétate de pentachlorophénol présentent une direction d'allongement très marquée suivant ph^1 (001) (100). Ils sont, de plus, aplatis suivant la base p (001) ».

« Les faces a^1 (101), o^1 (101), o^2 (102) h^1 (100) se ressemblent, ainsi que l'indique la figure ci-jointe :

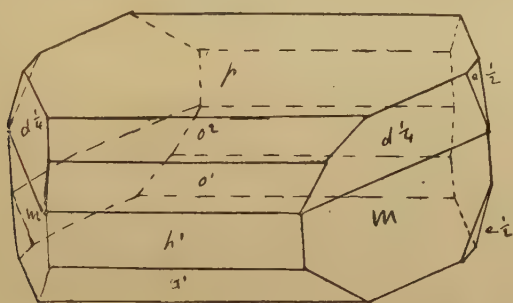


Fig. 1.

L'acétate de pentachlorophénol est très stable ; réduit en poudre très fine et chauffé avec une solution de soude à 20 o/o, il n'éprouve un commencement de saponification qu'après une heure d'ébullition. Il a été indispensable, pour arriver à une saponification complète, de le chauffer pendant quatre heures à 120° avec une solution alcoolique de potasse ; dans cette expérience, il se forme de l'acétate de potassium caractérisé par ses réactions, et du pentachlorophénol mis en évidence par précipitation au moyen de l'acide chlorhy-

drique et par le point de fusion 185-186°, du produit desséché et cristallisé dans le benzène.

II. — CHLORURE DE PROPIONYLE.

Dans 120 gr. de sulfure de carbone pur, je dissous 40 gr. d'hexachlorophénol (1 mol.) et 14 gr. de chlorure de propionyle (1 mol.). En ajoutant au liquide froid (10 à 12°), un peu de chlorure d'aluminium anhydre, il se produit un léger dégagement d'acide chlorhydrique, accompagné d'une faible élévation de la température; je verse peu à peu 17 gr. 7 (1/2 mol.) de chlorure d'aluminium, et laisse pendant 1/2 h. environ à 30-35°, pour achever la réaction. Dans le liquide jaune, transparent, il commence à se former par refroidissement (vers 20°) de gros cristaux jaunes translucides, d'abord nettement séparés, se réunissant bientôt en une masse compacte.

Le composé organo-métallique, traité par l'eau, donne un produit jaune, à odeur très désagréable de chlorosulfure de carbone, qu'on fait disparaître en l'exposant à l'air. Trop soluble dans le benzène, il est purifié par cristallisations dans l'éther de pétrole, ce qui permet d'obtenir de longues aiguilles soyeuses, molles, parfaitement blanches, fondant à 78°,5 après plusieurs cristallisations et une dessiccation complète; s'il reste une trace de dissolvant, le produit fond à une température bien plus basse. Il donne à l'analyse :

I. Matière	0,3443
Chlorure d'argent	0,7664
II. Matière	0,4755
Acide carbonique	0,5859
Eau	0,0696

soit, en centièmes :

	Trouvé :		Calculé pour : $C^6Cl^{15}O.C^3H^5O$
	I	II	
C	»	33,60	33,48
H	»	1,62	1,55
Cl	55,04	»	55,04

Le poids moléculaire du propionate de pentachlorophénol a été déterminé dans le benzène :

Point de congélation du benzène	+ 5°25
» » après dissolution.....	+ 4°24
Poids de benzène	35,1554
Substance	2,2164

d'où :

$$M = 49 \frac{2,2164 \times 100}{35,1554 \times 1,01} = 305,8$$

Calculé pour C^6Cl^5O . C^3H^5O 322,5

Très soluble dans le benzène et l'éther ordinaire, le propionate de pentachlorophénol se dissout assez bien, surtout à chaud, dans la ligroïne et l'éther de pétrole; par évaporation de ces dernières solutions, il se forme des cristaux très fins, soyeux, arborescents ou réunis en houppes, qui ne peuvent être étudiés au point de vue cristallographique.

Les solutions alcalines le saponifient plus facilement que l'acétate, et donnent un mélange de propionate et de pentachlorophénate de la base employée.

III. — CHLORURE DE BUTYRYLE.

On dissout 40 gr. d'hexachlorophénol (2 mol.) et 14 gr. 5 de chlorure de butyryle (2 mol.), dans 120 gr. de sulfure de carbone, puis on ajoute peu à peu, 17 gr. 7 de chlorure d'aluminium anhydre (1 mol). Le mélange s'échauffe à peine et il se dégage quelques fumées d'acide chlorhydrique, à la température ordinaire; mais, il faut chauffer vers 35-40°, pour que la réaction soit complète. En refroidissant vers 10-12°, le mélange reste fluide, la combinaison organo-métallique étant, ou très soluble dans le sulfure de carbone, ou liquide à cette température.

Le produit, versé dans beaucoup d'eau froide, ne paraît pas être décomposé, car on ne constate qu'une très faible élévation

de température après une heure de contact ; mais, en le décantant dans une capsule, la décomposition qui était à peine commencée, s'effectue rapidement sous l'influence d'une petite quantité d'eau non séparée, la température s'élève, le sulfure de carbone entre en ébullition, tandis qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique et, en très peu de temps, le produit organo-métallique est décomposé.

Après évaporation complète du sulfure de carbone, il reste une masse molle, butyreuse, jaune-orangé, à odeur de chlorosulfure de carbone ; elle est essorée dans du papier, puis, après dessiccation, dissoute dans l'éther de pétrole.

Cette solution abandonne, par évaporation, des cristaux mous, jaune-orangé, sous forme d'aiguilles mal formées, fusibles à 45-46°5 ; en les dissolvant de nouveau dans l'éther de pétrole, celui-ci laisse un résidu de pentachlorophénol. Ce fait, se reproduisant à chaque dissolution, montre que la substance est décomposée par l'humidité de l'air, d'autant mieux que le produit ne possède aucune odeur, après un séjour dans l'air sec ; mais, dès qu'il est exposé à l'air humide depuis quelques minutes, on perçoit l'odeur de l'acide butyrique.

Pour chercher à se mettre à l'abri de cette décomposition par la vapeur d'eau contenue dans l'air, le produit a été dissous à froid dans l'éther de pétrole, en présence du noir animal, puis la solution évaporée dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse ; l'addition de quelques cristaux de butyrate impur fait cesser la surfusion, en déterminant la cristallisation du butyrate, sous forme de petites aiguilles, qui sont mises rapidement dans le vide sur l'acide sulfurique.

On obtient une masse cristalline blanche, formée de fines aiguilles feutrées, se ramollissant à 49°, fondant à 53-62°5 ; ce corps n'est pas pur, malgré plusieurs traitements identiques, et contient encore un peu de pentachlorophénol, qu'il n'est pas possible de séparer, comme le montre l'analyse :

I. Matière.....	0,3702
Chlorure d'argent.	0,8117

II. Matière.....	0,4644
Acide carbonique	0,5887
Eau.....	0,0828

Ce qui donne :

	Trouvé:		Calculé pour: $C^6Cl^5O.C^4H^7O$
	I	II	
Cl.....	54,21	»	52,75
C	»	34,57	35,66
H.....	»	1,98	2,08

Très soluble dans le benzène et l'éther ordinaire, il se dissout bien dans l'éther de pétrole, qui est le seul dissolvant dans lequel on peut le faire cristalliser.

IV. — CHLORURE DE BENZOYLE.

Dans un ballon, muni d'un entonnoir à brôme et d'un réfrigérant qui communique avec un tube de Liebig contenant de l'eau, on met 13 gr. 5 (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et 40 gr. de sulfure de carbone pur; on fait tomber peu à peu, à l'aide de l'entonnoir, une dissolution de 14 gr. de chlorure de benzoyle (2 mol.) et de 30 gr. d'hexachlorophénol (2 mol.) dans 80 gr. de sulfure de carbone. On constate seulement une très faible élévation de température, sans dégagement d'acide chlorhydrique. Mais, en chauffant vers 35-40°, il se produit une vive réaction : le sulfure de carbone entre en ébullition, de l'acide chlorhydrique se dégage et se dissout dans l'eau du tube de Liebig. Lorsqu'il ne se produit plus de stries dans le tube à boules, le sulfure de carbone étant maintenu à l'ébullition jusqu'à la fin de l'expérience, on fait passer un courant d'air, au moyen d'un aspirateur, pour entraîner et recueillir tout l'acide chlorhydrique.

Le dosage de l'acide chlorhydrique, au moyen d'une solution tirée d'azotate d'argent, donne 0 gr. 68, c'est-à-dire un peu plus d'un cinquième de molécule, chiffre beaucoup trop faible pour qu'on puisse admettre que la combinaison se soit effec-

tuée avec élimination d'une molécule d'acide chlorhydrique.

Pendant la réaction, il s'est formé des cristaux bruns, d'abord séparés, puis réunis sous forme d'une masse cristalline, qui occupe la partie inférieure du ballon, recouverte d'un liquide brun-noirâtre; par l'ébullition prolongée du sulfure de carbone, la substance est devenue presque noire, à reflets bleutés, cristalline. Dans une autre expérience où le sulfure de carbone avait été porté à l'ébullition pendant un quart d'heure seulement, les cristaux étaient de couleur grenat et le liquide d'un beau rouge.

Le sulfure de carbone, versé dans une capsule, possède une odeur très marquée de chlorure de soufre et de chlorosulfure de carbone et laisse, après évaporation, un résidu brun foncé à odeur fort désagréable de chlorosulfure de carbone, qu'il perd peu à peu, pour conserver encore quelque temps celle du chlorure de soufre; le résidu de l'évaporation du sulfure de carbone est ensuite mis dans de l'eau, laissé pendant 24 h., puis séché et dissous dans le benzène; par évaporation de la solution, on obtient des cristaux de soufre provenant de la décomposition du chlorure de soufre par l'eau.

Les cristaux formés dans la réaction, sont abandonnés pendant 24 heures dans de l'eau, pour que la décomposition soit complète; le produit solide, de couleur rouge brique, est recueilli par filtration, séché à l'air pour permettre la volatilisation complète du chlorosulfure de carbone; il possède alors une odeur très intense de menthe poivrée, qui disparaît peu à peu à l'air ou, très rapidement, par dissolution dans le benzène.

La matière desséchée se dissout dans trois ou quatre fois son poids de benzène bouillant, en laissant un résidu brun, insoluble dans tous les dissolvants, infusible, contenant du chlore, du carbone et de l'alumine. La solution abandonne, par refroidissement, des cristaux rougeâtres, qui sont purifiés par plusieurs cristallisations. La substance pulvérisée, desséchée, fond à 159-160° et donne à l'analyse :

I. Matière.....	0,3226
Chlorure d'argent.....	0,6254
II. Matière.....	0,3034
Chlorure d'argent.....	0,5871
III. Matière.....	0,3885
Acide carbonique.....	0,5895
Eau.....	0,0513
IV. Matière.....	0,5420
Acide carbonique.....	perdu
Eau.....	0,0719
V. Matière.....	0,4656
Acide carbonique.....	0,7218
Eau.....	0,0604

Ce qui donne:

	I	II	Trouvé : III	IV	V
Chlore....	47,93	47,85	»	»	»
Carbone...	»	»	41,39	»	42,27
Eau.....	»	»	1,46	1,47	1,44

La théorie exige:

Calculé pour :
 $C^6Cl^5O. C^6H^5.CO$

Cl.....	47,91
C.....	42,10
H.....	1,35

Le poids moléculaire du benzoate de pentachlorophénol a été déterminé dans le benzène :

Point de congélation du benzène.....	5°.25
» » » après dissolution.....	4°.40
Poids de benzène.....	33,2154
Substance.....	2,0264

d'où:

$$M = 49 \frac{2,0264 \times 100}{33,2154 \times 0,85} = 382,9$$

Calculé pour $C^6Cl^5O. C^6H^5.CO$ 370,5

Le benzoate de pentachlorophénol fond à 159-160°; sa densité, prise à 18°, par la méthode du flacon, est de 1,711. Il est assez soluble dans le benzène, surtout à chaud; la ligroïne et surtout l'éther de pétrole le dissolvent très peu.

Ce benzoate cristallise en prismes incolores, bien transparents et très réfringents, dont les faces et les arêtes sont généralement courbes; malgré cette anomalie, M. Offret a bien voulu en faire l'étude cristallographique, et me communiquer la note suivante :

Système cristallin — Monoclinique.

Angles des axes — $\alpha\beta = 97^\circ 5'$.

Paramètres des axes : $a = 0,9624$ $b = 1$ $c = 0,9004$.

Faces (p m h^1 a^1 e^1 o^1 b^1 $b^1b^1_3h^1_2$ $b^1d^1_3g^1$ $d^1b^1_3g^1$ $d^1b^1_3g^1$)
constatées : (001) (110) (100) ($\bar{1}01$) (011) (101) ($\bar{1}12$) ($\bar{2}12$) ($\bar{1}21$) (121) (123)

					Observé :		Calculé :	
ZONES PRINCIPALES :	{	Zone h^1g^1 (100) (010)	{	mh^1 (110) (100)	43°41	(F)(1)		
		Zone ph^1 (001) (100)	{	h^1o^1 (100) (101)	43°21	42° 9		
				h^1p^1 (100) (001)	82°55	(F)		
				h^1a^1 (100) (101)	50°42	(F)		
		{	Zone pg^1 (001) (010)	{	pe^1 (001) (011)	»	41°47	
ZONES SECONDAIRES :	{	Zone mp (110) (001)	{	pm (001) (110)	85° 6	84°53		
				pb^1 (001) (112)	»	34°21		
	{	Zone mb^1 (110) (112)	{	ma^1 (110) (101)	62°44	62°44		
				$md^1b^1_3g^1$ (110) (121)	29°41	29°41		
				me^1 (110) (011)	58°35	58°13		
				mb^1 (110) (112)	85° 4	85°31		
	{	Zone mo^1 (110) (101)	{	mo^1 (110) (101)	58°17	58° 9		
				$mb^1d^1_3g^1$ (110) (121)	34° 5	34° 5		
				me^1 (110) (011)	66°52	66°49		
				$md^1b^1_3g^1_3$ (110) (123)	»	»		
	{	Zone mo^1_2 (110)	{	$md^1b^1_3g^1$ (110) (121)	78°21	78°15		
	{	Zone ma^3 (110) (103)	{	$md^1b^1_3g^1_3$ (110) (123)	54°25	54° 2		
	{	Zone $h^1e^1_2$ (100) (021)	{	$h^1d^1b^1_3g^1$ (100) (121)	62°36	62°37		
				$h^1b^1d^1_3g^1$ (100) (121)	68°27	68°20		

(1) La lettre (F) indique les angles fondamentaux utilisés dans le calcul des éléments du cristal.

« Quant aux cinq espèces d'autres faces, on ne les rencontre qu'accidentellement ».

Très stable, il n'éprouve même pas un commencement de saponification après une heure d'ébullition avec une solution aqueuse de soude à 20 o/o ; j'ai été obligé de le chauffer pendant quatre heures en tube scellé, à 120°, avec une solution concentrée de potasse alcoolique, pour le saponifier et le transformer en un mélange de benzoate et de pentachlorophénate de potassium.

IX. — ACTION DE QUELQUES CORPS AZOTÉS.

De nombreuses tentatives, faites pour chercher à combiner l'hexachlorophénol avec quelques corps azotés, n'ont pas donné de résultats ; il s'est formé du pentachlorophénol ou ses sels : pentachlorophénates d'ammonium, de phénylhydrazine, accompagnés d'une plus ou moins grande quantité de matières noirâtres, incristallisables.

1° AzH^3 . — Dans de l'hexachlorophénol fondu et chauffé à 126-128°, on fait passer du gaz ammoniac sec ; la matière devient orangée, puis brune et enfin noire. Après refroidissement, le produit pulvérisé est traité par l'eau qui dissout un peu de chlorure d'ammonium et de pentachlorophénate d'ammonium ; il reste une poudre brune fondant à 90-102°, en un liquide noir, très soluble dans le chloroforme qui l'abandonne, par évaporation, sous forme d'un vernis noir, incristallisable. Cette matière, chauffée avec de la potasse caustique, donne des vapeurs bleuissant le papier de tournesol et possédant une odeur qui rappelle l'aldéhydate d'ammonium.

En mélangeant à froid une solution saturée de gaz ammoniac sec dans l'alcool absolu et une solution saturée d'hexachlorophénol dans l'alcool absolu, il se produit du chlorure d'ammonium, du pentachlorophénate d'ammonium et du chlorhydrate d'éthylamine, solubles dans l'eau ; il reste un résidu noir, incristallisable, analogue à celui de l'expérience précédente.

Du gaz ammoniac sec, passant dans une solution d'hexachlorophénol dans le benzène, ne donne pas de meilleurs résultats.

2° *Hydroxylamine*. — Dans une solution alcoolique de 10 gr. d'hexachlorophénol, on ajoute 5 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et, peu à peu, 5 gr. 5 de carbonate de sodium sec finement pulvérisé. Comme il ne se produit pas de réaction à froid, je chauffe à 60-70°, pendant une heure environ, et laisse refroidir; le liquide, dont la coloration est devenue jaune-brun, abandonne par évaporation, à la température ambiante, des cristaux jaunes orangés, ne contenant pas d'azote, solubles dans la soude, fondant à 185-186°, après purification. L'hexachlorophénol a donc été transformé en pentachlorophénol.

3° *Aniline*. — M. Hugounenq, qui avait fait, avant ces recherches, un grand nombre de tentatives pour fixer l'aniline sur l'hexachlorophénol, n'a réussi qu'à obtenir des produits noirs, incristallisables.

4° *Phénylhydrazine*. — En cherchant à combiner la phénylhydrazine à l'hexachlorophénol, M. Hugounenq avait obtenu des matières noirâtres analogues, du pentachlorophénol et du pentachlorophénate de phénylhydrazine; l'hexachlorophénol agit ici comme source de chlore naissant. Du reste, on sait que Fischer a toujours échoué dans ses tentatives, quand il a voulu déterminer l'action du chlore sur la phénylhydrazine; la réaction, très violente, s'accompagne de la formation de matières provenant d'une destruction profonde de la molécule.

Le pentachlorophénate de phénylhydrazine, obtenu dans cette réaction, se présente sous forme d'aiguilles blanches, feutrées, soyeuses, qui fondent à 114-115° en se décomposant. Le dosage du chlore a donné 47,08 %, tandis que la théorie exige 47,39 % pour $C^6Cl^5.OH.AzH^2.AzH.C^6H^5$. Cette combinaison s'effleurit dans le vide en perdant de la phénylhydrazine, et s'altère peu à peu sous l'influence de la lumière.

SECONDE PARTIE

PARABICHLORURE DE BENZÈNE HEXACHLORÉ $C^6Cl^6.Cl^{21-4}$

L'oxygène des acétones est généralement remplacé par Cl^2 , quand on les chauffe, à une température plus ou moins élevée, avec du pentachlorure de phosphore.

J'ai réussi à opérer cette substitution pour l'hexachlorophénol, et à obtenir un nouveau chlorure de carbone, le parabichlorure de benzène hexachloré, $C^6Cl^6.Cl^{21-4}$, dont la formation a une très grande importance au point de vue théorique.

Non seulement ce chlorure de carbone est le premier produit chloré d'addition du benzène hexachloré ; mais, il permet d'établir définitivement, et à la fois, la constitution de l'hexachlorophénol et de la quinone.

L'hexachlorophénol et le bichlorure de benzène hexachloré, se transformant avec la plus grande facilité, l'un et l'autre, par oxydation, en quinone tétrachlorée, j'ai pensé qu'il était possible de remplacer les deux atomes d'oxygène de la quinone tétrachlorée par deux Cl^2 , malgré l'expérience de M. Græbe (1), qui n'avait obtenu que du chlorure de Julin en chauffant du chloranile avec du pentachlorure de phosphore.

(1) *Ann. Chem., u Pharm.*, 146 (1868)-

D'autre part, la décomposition du parabichlorure de benzène hexachloré en C^6Cl^6 et Cl^2 sous l'influence de la chaleur, surtout en présence du pentachlorure de phosphore, m'a montré qu'il était indispensable de chauffer à une température inférieure à 180° , pour obtenir ce chlorure de carbone.

La transformation du chloranile en parabichlorure de benzène hexachloré s'effectue un peu plus difficilement, le produit n'étant fusible qu'à une température élevée; néanmoins, j'ai obtenu le même chlorure de carbone, qui a été identifié par sa composition et ses propriétés.

1^o Action de pentachlorure de phosphore sur l'hexachlorophénol.

Dans un ballon à long col, 301 gr. d'hexachlorophénol (1 mol.) et 215 gr. de pentachlorure de phosphore (un peu plus de 1 mol.), sont chauffés au bain d'huile à $130-135^{\circ}$, pendant quarante-huit heures environ; il faut avoir soin d'agiter de temps en temps, pour faire tomber, dans le liquide, le sublimé jaune de perchlorure de phosphore et d'un peu d'hexachlorophénol, qui se forme à la partie supérieure du ballon, tant que la transformation n'est pas complète.

La réaction terminée, le liquide jaune est versé dans une capsule, où il se solidifie et devient blanc jaunâtre. Après refroidissement, la masse est concassée, puis projetée par petites portions dans de l'eau froide; la substance se délite en dégageant beaucoup de chaleur, lentement à froid, plus rapidement au-dessus de $40-50^{\circ}$, augmente de volume et devient complètement blanche. On laisse déposer, on verse le liquide sur un filtre et on lave plusieurs fois à l'eau tiède; dans le liquide filtré, on voit se former, par refroidissement, de petits cristaux chatoyants de phosphate de pentachlorophénol, assez soluble dans l'eau chaude, d'où il se précipite par refroidissement.

La substance, lavée plusieurs fois à l'eau pour éliminer la plus grande partie des acides phosphorique et chlorhydrique, est traitée par une solution de soude caustique à 10 o/o, chauff-

fée à 50-60°; dans ces conditions, le phosphate de pentachlorophénol, ainsi qu'une matière huileuse jaune, se dissolvent, tandis que le parabichlorure de benzène hexachloré n'est pas attaqué; on laisse déposer et on décante. Le traitement par la soude est renouvelé jusqu'à ce que le liquide clair ne précipite plus par l'acide chlorhydrique.

Le précipité, lavé plusieurs fois à l'eau jusqu'à disparition de la réaction alcaline, est recueilli sur un filtre, desséché, puis traité à froid par le benzène; la dissolution abandonne, par évaporation lente, un mélange de gros prismes incolores de parabichlorure de benzène hexachloré et de longues aiguilles de chlorure de Julin. Il est nécessaire de séparer à la main ces deux sortes de cristaux, car ils sont à peu près également solubles dans les divers dissolvants; deux ou trois cristallisations lentes suffisent pour obtenir de beaux prismes incolores et chimiquement purs.

Pendant l'évaporation du dissolvant, une grande partie du produit s'est solidifiée sur les bords du cristalliseur, sous la forme d'une croûte épaisse, jaunâtre et très dure, qui sera purifiée par dissolution dans le benzène et évaporation de la dissolution.

Telle est la méthode qui m'a permis d'obtenir le plus facilement un produit pur, tout en évitant une trop grande décomposition du parabichlorure de benzène hexachloré, en chlorure de Julin. Cette décomposition, qui est presque totale au-dessus de 170°, diminue rapidement avec la température; il serait donc indiqué de chauffer aussi peu que possible, si la durée de la réaction n'était, par cela même, beaucoup augmentée, dans la proportion d'un jour pour 160° à dix jours pour 110-115°; or, si la décomposition du parabichlorure de benzène hexachloré par le pentachlorure de phosphore, diminue rapidement avec la température, elle est aussi fonction de la durée du contact; il n'est donc pas avantageux de trop abaisser la température de la réaction.

Les cristaux, purifiés par plusieurs cristallisations lentes, sont

pulvérisés (ils s'électrisent très fortement) ; la poudre, desséchée dans le vide sur l'acide sulfurique, fond à 150-160° et donne à l'analyse :

I. Matière.....	0,2932
Chlorure d'argent.....	0,9480
II. Matière.....	0,2658
Chlorure d'argent.....	0,8579
III. Matière.....	0,4563
Acide carbonique.....	0,3359
Eau.....	0,0081
IV. Matière.....	0,4275
Acide carbonique.....	0,3181
Eau.....	0,0058

soit en centièmes :

	Trouvé :			
	I	II	III	IV
H.....	»	»	0,19	0,15
C.....	»	»	20,08	20,29
Cl.....	79,95	79,81	»	»

La théorie exige :

	Calculé pour :
	C ⁶ Cl ⁸
C.....	20,22
Cl.....	79,78

Le poids moléculaire du parabichlorure de benzène hexachloré a été déterminé dans le benzène :

Point de congélation du benzène.....	5°,25
— — — après dissolution.....	4°,33
Poids de benzène.....	30,6062
Substance.....	1,9637

d'où :

$$M = 49 \frac{1,9637 \times 100}{30,6062 \times 0,92} = 342$$

Calculé pour C ⁶ Cl ⁸	356
---	-----

Phosphate de pentachlorophénol. — Le produit phosphoré, obtenu dans la préparation du parabichlorure de benzène hexachloré, lavé à l'eau froide et desséché dans le vide sur l'acide sulfurique, se présente tantôt sous forme d'une poudre blanche, amorphe, si la précipitation a été faite à froid et dans une solution concentrée, tantôt en très petits cristaux brillants et micacés, lorsqu'il s'est formé par refroidissement d'une solution saturée à chaud.

Pour le purifier, il est préférable de le dissoudre dans l'éther anhydre, qui est son meilleur dissolvant, puis d'ajouter le tiers de son volume de benzène; par évaporation lente du liquide filtré, on obtient des cristaux incolores, translucides, micacés, imbriqués les uns sur les autres.

Ces cristaux, purifiés par cinq ou six cristallisations dans le mélange d'éther et de benzène, pour les séparer d'une petite quantité d'une matière amorphe, jaunâtre, qui grimpe sur les parois du cristalliseur, sont pulvérisés, séchés dans le vide sur l'acide sulfurique à la température du laboratoire, et soumis à l'analyse :

I. Matière	0,3460
Chlorure d'argent.....	0,6846
II. Matière	0,3478
Chlorure d'argent.....	0,6775
III. Matière	0,6209
Acide carbonique.....	0,4331
Eau	0,0621
IV. Matière.....	0,4614
Pyrophosphate de magnésium.....	0,1456

ou, en centièmes :

	I	II	III	IV
Cl	48,92	48,17	»	»
C	»	»	19,02	»
H	»	»	1,11	»
Ph	»	»	»	8,81

	Calculé pour :
	$C^6Cl^5O. PO(OH)^2, H^2O$
Cl.....	48,69
C.....	19,75
H.....	1,04
Ph.....	8,50

Le carbone de cette substance n'est brûlé qu'avec beaucoup de difficultés, par le chromate de plomb, dans un courant d'oxygène.

La détermination de la molécule d'eau de cristallisation n'a pû être faite exactement, car la substance se volatilise déjà au-dessous de 100° , comme je m'en suis rendu compte en plaçant à quelques millimètres au-dessus de la poudre, chauffée à 100° , un petit ballon refroidi par un courant d'eau. Aussi, les chiffres obtenus ont été supérieurs à 5,19 o/o, qu'indique la théorie pour une molécule d'eau.

Porté à l'ébullition, pendant une heure environ, avec une solution concentrée de soude caustique, il n'est pas attaqué.

Mais, si on le fait bouillir pendant plusieurs heures avec une dissolution concentrée de potasse caustique, on voit se former, par refroidissement, de longues aiguilles blanches de pentachlorophénate de potassium.

En les dissolvant dans l'eau, après séparation du liquide mère, et en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la liqueur, on obtient un volumineux précipité de pentachlorophénol, qui est lavé, séché, purifié par cristallisation dans le benzène; il est soluble dans la soude, fond à $186-187^{\circ}$, et donne à l'analyse :

Matière.....	0,2252
Chlorure d'argent.....	0,6054
Chlore trouvé pour cent.....	66,47
» calculé pour $C^6Cl^5.OH$	66,60

Dans l'action du pentachlorure de phosphore sur l'hexachlorophénol, il s'est donc formé du phosphate de pentachlorophénol.

2. — Action du pentachlorure de phosphore sur la quinone tétrachlorée.

Un mélange de 30 gr. de quinone tétrachlorée pure (1 mol.) et de 52 gr. de pentachlorure de phosphore (un peu plus de 2 mol.) a été chauffé au bain d'huile à 135-140°, dans un ballon à long col. Au commencement, le chloranile ne paraît pas subir d'altération ; ce n'est qu'après quatre à six heures, qu'on aperçoit sur les bords un commencement de dissolution, qui s'accroît de plus en plus et devient totale après douze ou quinze heures ; mais il faut environ trois jours pour que la réaction soit achevée.

De temps en temps, on fait retomber dans le liquide le sublimé jaune de pentachlorure de phosphore, volatilisé et condensé sur les parois du ballon au-dessus de la partie chauffée. La formation, de moins en moins abondante de ce sublimé de perchlorure de phosphore, permet de suivre les progrès de la réaction ; très abondant au début, il se reforme de moins en moins après chaque agitation, pour être à peine sensible lorsque la transformation est achevée.

En versant, dans le mélange, quelques grammes de trichlorure de phosphore on accélère beaucoup la liquéfaction et la transformation du chloranile ; la réaction est complète après vingt-quatre à trente heures.

La préparation terminée, le liquide jaune est versé dans une capsule, où il se solidifie en devenant légèrement jaunâtre. Lorsqu'il est complètement solidifié, on fait tomber, par petites portions, la matière solide dans une grande quantité d'eau ; on lave et on traite par la soude, qui dissout du phosphate de pentachlorophénol identique à celui qu'on obtient par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'hexachlorophénol.

Le résidu insoluble dans la soude, recueilli sur un filtre, desséché et traité par le benzène, fournit une solution qui abandonne, par évaporation lente, un mélange de longues aiguilles de benzène hexachloré et de gros prismes de parabi-

chlorure de benzène hexachloré. Ces cristaux, séparés mécaniquement du chlorure de Julin, sont purifiés par plusieurs cristallisations, pulvérisés et séchés dans le vide; ils fondent à 159-160° et donnent à l'analyse :

I. Matière	0,2736
Chlorure d'argent.....	0,8832
II. Matière.....	0,3306
Acide carbonique	0,2374
Eau	0,0085
III. Matière.....	0,4252
Acide carbonique	0,3146

ce qui correspond, en centièmes, à :

	Trouvé :			Calculé pour :
	I	II	III	C ⁶ Cl ¹⁸
Cl.....	79,82	»	»	79,78
C.....	»	19,58	20,18	20,22
H.....	»	0,28	»	0,00

Les propriétés physiques sont les mêmes que celles du parabichlorure de benzène hexachloré, obtenu en faisant réagir le pentachlorure de phosphore sur l'hexachlorophénol.

3° Propriétés physiques.

Le parabichlorure de benzène hexachloré fond à 159-160°, en donnant un léger sublimé; si on le maintient fondu dans un tube à essais, plongé en partie dans un bain d'huile, à une température inférieure à 200°, il se sublime sans décomposition, on voit se former lentement, au-dessus de la partie chauffée, des cristaux aplatis en forme de feuilles de fougère.

Sa densité, prise à 18°, par la méthode du flacon, a été trouvée égale à 2,062.

Complètement insoluble dans l'eau, il se dissout aisément dans l'éther anhydre, le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et l'alcool absolu à chaud, moins bien à froid ;

il est assez soluble dans la ligroïne chaude, beaucoup moins à la température ordinaire; sa solubilité dans l'éther de pétrole et dans l'acide acétique cristallisable est assez faible.

Obtenu par évaporation ou refroidissement d'une dissolution dans ces divers liquides, il peut se présenter sous deux aspects : 1° En longs et minces prismes clinorhombiques, par évaporation lente d'une dissolution tiède dans la ligroïne ou l'éther de pétrole, ou par refroidissement d'une solution très chaude dans le benzène; 2° Généralement, en gros prismes clinorhombiques aplatis, soit par évaporation lente au-dessous de 20° d'une solution froide dans la ligroïne ou l'éther de pétrole, soit dans les autres dissolvants à froid ou à chaud (au-dessous de 50°).

M. Offret a eu l'obligeance d'examiner cristallographiquement les gros prismes, bien nets, obtenus par évaporation lente de la dissolution benzénique saturée à froid; il me communique les résultats suivants :

Système cristallin = Triclinique.

Angle des axes: $\begin{cases} xy = 88^{\circ}30'. \\ xz = 94^{\circ}18'. \\ yz = 88^{\circ}10'. \end{cases}$

Paramètres des axes : $a = 2,1597 \quad b = 1 \quad c = 0,8859.$

Faces constatées : $\begin{cases} h^1 & m & t & h^4 & o^1 & a^1 & i^1 \\ (100) & (1\bar{1}0) & (110) & (310) & (101) & (\bar{1}01) & (010). \end{cases}$

		Zone :		Observé :		Calculé :
ZONES PRINCIPALES :	$\left\{ \begin{array}{l} h^1 g^1 \\ (100) (010) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} m h^1 \\ h^1 t \\ h^1 g^1 \\ h^1 h^4 \end{array} \right.$	$(\bar{1}10) (100)$	63°55	(F)(1)	
			$(100) (110)$	66°24	(F)	
			$(100) (010)$	»		91°30
			$(100) (310)$	36° 4'		36°15'
	$\left\{ \begin{array}{l} ph^1 \\ (001) (100) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} h^1 o^1 \\ h^1 p \\ h^1 a^1 \end{array} \right.$	$(100) (101)$	66°36'	(F)	
			$(100) (001)$	»		88°42
			$(100) (\bar{1}01)$	68°49	(F)	
	$\left\{ \begin{array}{l} pg^1 \\ (001) (010) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} p g^1 \\ p i^1 \end{array} \right.$	$(001) (010)$	»		91°52
			$(001) (011)$	»		42°21

(1) La lettre (F) indique les angles fondamentaux utilisés dans le calcul des éléments du cristal.

	$\begin{matrix} t o^1 \\ (110) (101) \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} t o^1 (110) (101) \\ m o^1 (\bar{1}\bar{1}0) (101) \\ m i^1 (\bar{1}10) (011) \end{matrix} \right. \right.$	»	82° 2'
ZONES	$\begin{matrix} m o^1 \\ (\bar{1}\bar{1}0) (101) \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} m o^1 (\bar{1}\bar{1}0) (101) \\ m i^1 (\bar{1}10) (011) \end{matrix} \right. \right.$	78° 2'	77° 51'
SECONDAIRES :	$\begin{matrix} m a^1 \\ (\bar{1}\bar{1}0) (\bar{1}01) \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} m a^1 (\bar{1}\bar{1}0) (\bar{1}01) \\ t a^1 (\bar{1}\bar{1}0) (\bar{1}01) \end{matrix} \right. \right.$	»	82° 25'
	$\begin{matrix} t a^1 \\ (110) (\bar{1}01) \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} t i^1 (110) (011) \\ t a^1 (\bar{1}\bar{1}0) (\bar{1}01) \end{matrix} \right. \right.$	53° 54'	53° 29'
		80° 13'	(F)

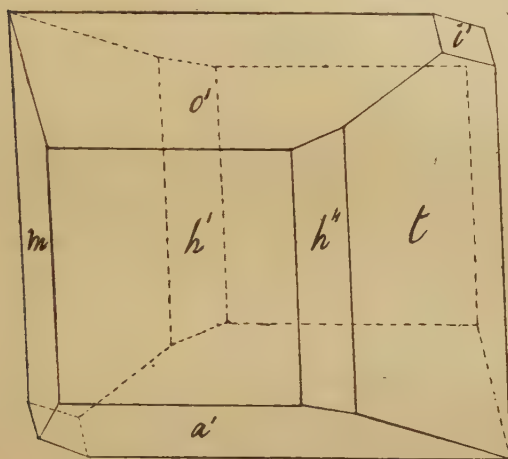


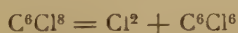
Fig. 3.

« Les cristaux sont aplatis suivant $h^1 (100)$ et ne possèdent pas de zone d'allongement. Ils se présentent, par suite, sous la forme de lames presque carrées, entourées d'un biseau sur leurs quatre côtés ».

4° Propriétés chimiques.

ACTION DE LA CHALEUR.

Le parabichlorure de benzène hexachloré se décompose à 204° en chlore et chlorure de Julin :



Pour déterminer exactement à quelle température cette décomposition commence à s'effectuer, une petite quantité de

la substance a été mise dans un tube à essais, chauffé au bain d'huile ; au moyen d'un aspirateur, on fait passer dans un tube de Liebig, les gaz qu'un petit tube de verre va puiser à quelques millimètres de la substance fondue. Le tube à boules contient une solution aqueuse d'aniline saturée à froid, additionnée d'un peu de soude caustique.

On élève lentement la température du bain d'huile, en déterminant l'aspiration ; la coloration violette apparaît dès que la température du bain d'huile a atteint 204°. Sans chauffer au-dessus de 205°, le chlore se dégage peu à peu et la matière se solidifie brusquement ; la solution benzénique du résidu abandonne, par évaporation, des aiguilles blanches de chlorure de Julin fusibles à 220-223°, et donnant pour le dosage du chlore :

Matière.....	0,3082	0,1971
Chlorure d'argent.....	0,9312	0,5962
Chlore trouvé pour cent.....	74,68	74,79
» calculé pour C^6Cl^6	74,73	

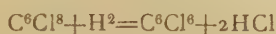
ACTION DES RÉDUCTEURS.

1° *Etain et acide chlorhydrique*. — Le parabichlorure de benzène hexachloré, réduit en poudre très fine et mis en suspension dans de l'acide chlorhydrique, où l'on fait tomber de temps en temps de la grenaille d'étain, ne subit aucune transformation, aussi bien à froid qu'à 100°, même après deux jours de contact. — *Le zinc et l'acide chlorhydrique*, sont aussi sans action sur le parabichlorure de benzène hexachloré.

2° *L'amalgame de sodium agit*, quoique très difficilement, sur le parabichlorure de benzène hexachloré, finement pulvérisé et mis en suspension dans de l'eau, car on ne peut constater l'apparition d'une trace de chlore qu'après plusieurs heures de contact, d'abord à 15-20°, puis à 50-60°. Au bout de trois jours, pendant lesquels j'ai ajouté de temps en temps

de l'amalgame de sodium et chauffé pendant plusieurs heures à 50-60°, la poudre blanche est séparée, lavée, desséchée et dissoute dans le benzène. Cette solution abandonne surtout du C^6Cl^8 non attaqué, ainsi que de longues aiguilles blanches de chlorure de Jûlin, fusibles à 218-220°.

Sous l'influence de l'hydrogène naissant, produit par l'amalgame de sodium, il y a donc eu transformation partielle en benzène hexachloré :



réduction très faible et fort lente, car une dixième partie seulement du parabichlorure de benzène hexachloré a été transformée, après trois jours de contact.

ACTION DES CHLORURANTS.

1°. — Une dissolution de C^6Cl^8 dans l'acide acétique cristallisable (liquide dans lequel il est très peu soluble), est chauffée au bain-marie bouillant, pendant qu'on fait passer un courant de chlore ; après une durée de vingt-quatre heures, le parabichlorure de benzène hexachloré n'a pas été transformé, comme je l'ai constaté en faisant recristalliser le produit dans le benzène.

2°. — Dans un flacon de deux litres, plein de chlore, on verse une solution tiède de 10 gr. de C^6Cl^8 et de 2 gr. d'iode dans l'acide acétique cristallisable ; on abandonne au soleil pendant une dizaine de jours, en ayant soin d'agiter de temps en temps et de remplir le flacon avec du chlore, lorsque la coloration a disparu.

Dans ces conditions, l'acide acétique a été chloruré, mais le parabichlorure de benzène hexachloré n'a subi aucune transformation; j'ai obtenu, après cristallisation dans le benzène, de gros prismes fusibles à 159-160°, identiques au produit soumis à l'expérience.

3°. — Une dissolution de 10 gr. de C^6Cl^8 et de 2 gr. d'iode,

dans environ 50 cc. de tétrachlorure de carbone, est versée dans un flacon plein de chlore ; celui-ci, exposé au soleil pendant une dizaine de jours, agité de temps en temps, ne se décolore pas sensiblement.

Les cristaux obtenus, purifiés par cristallisation dans le benzène, sont incolores, très bien formés, flexibles et paraissent, au premier abord, différents de C^6Cl^8 ; mais, le point de fusion et le dosage du chlore, montrent que c'est du parabichlorure de benzène hexachloré non transformé ; le changement survenu dans les propriétés physiques, que j'ai remarqué aussi dans d'autres circonstances, provenait sans doute d'une trace de chlorure d'iode ou d'une autre impureté, car j'ai obtenu, finalement, par de nouvelles cristallisations dans le benzène, de gros prismes aplatis, à peu près aussi longs que larges, non flexibles, fondant à 159-160°.

4°. — A une solution de 12 gr. de C^6Cl^8 dans environ 150 cc. de tétrachlorure de carbone, on ajoute 2 gr. 5 de pentachlorure d'antimoine, puis on fait passer un courant de chlore dans le liquide chauffé au bain-marie, vers 50-60°. On voit bientôt se former quelques petites aiguilles blanches, qui augmentent lentement et se produisent surtout dans le tube d'arrivée du chlore, qu'elles obstruent fréquemment. Malgré cet inconvénient, le courant de chlore est continué pendant quarante-huit heures, jusqu'à ce qu'il ait été bien constaté, depuis plusieurs heures, que la substance solide n'augmente plus.

Après refroidissement, le ballon contient de longues aiguilles blanches, flexibles, qui sont recueillies sur un filtre ; elles émettent des fumées blanches, piquantes, provenant du chlorure d'antimoine. Par évaporation du tétrachlorure de carbone, la solution abandonne aussi des aiguilles blanches imprégnées de chlorure d'antimoine.

Ces cristaux, réunis aux premiers, sont traités par de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, lavés à l'eau, séchés et dissous dans le benzène bouillant, qui abandonne par refroidissement

dissement, des aiguilles blanches, insolubles dans la soude, fusibles à 223-224°, et donnant, pour le dosage du chlore :

Matière.....	0,2707
Chlorure d'argent.....	0,8153
Chlore trouvé pour cent.....	74,47
» calculé pour C^6Cl^8	74,73

En présence du pentachlorure d'antimoine, au lieu de se fixer sur C^6Cl^8 , le chlore agit, au contraire, comme réducteur et le décompose en benzène hexachloré et chlore :



ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE FUMANT.

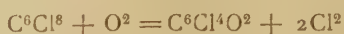
Le parabichlorure de benzène hexachloré, en poudre fine, se dissout, vers 30-35°, dans environ huit fois son poids d'acide azotique fumant; en élevant peu à peu la température de la dissolution, il se produit, vers 50-60°, une action assez énergique et il se dégage d'abondantes vapeurs rutilantes contenant du chlore, tandis qu'il se forme, dans le liquide, des paillettes d'un jaune d'or.

Lorsque le précipité paraît plus augmenter, après une heure environ, on décante le liquide froid en le versant dans de l'eau; il se produit un précipité blanc jaunâtre, mélange de chloranile et de C^6Cl^8 non transformé.

Les paillettes d'un jaune d'or sont lavées et desséchées; cette substance est du chloranile, soluble dans la soude avec coloration rouge, sublimable en paillettes jaunes, fusible en tube scellé à 288-290° en un liquide jaune d'or; le dosage du chlore donne le résultat suivant :

Matière.....	0,2944
Chlorure d'argent.....	0,6901
Chlore trouvé pour cent.....	57,96
» calculé pour $C^6Cl^4O^2$	57,72

L'acide azotique a donc oxydé le parabichlorure de benzène hexachloré, en le transformant en chloranile :



ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE DE NORDHAUSEN.

En mettant en contact 8 gr. de C^6Cl^8 très finement pulvérisés, avec 40 gr. d'acide sulfurique à 30 o/o d'anhydride, il se produit immédiatement une magnifique coloration rouge ponçeau très intense, et la substance se dissout peu à peu à la température ordinaire. Après quelques heures de contact, on commence à percevoir l'odeur de l'acide chlorhydrique ; puis, après 24 heures, celle du chlore, dont la présence est constatée au moyen des réactifs sensibles : eau saturée d'aniline, avec ou sans phénol, réactif de Denigès.

Le liquide rouge foncé est versé goutte à goutte dans de l'eau ; il se décolore immédiatement, en donnant un précipité jaune, et dégageant une odeur légèrement camphrée.

La matière solide, jaune, est recueillie par filtration, lavée et desséché ; son poids est de 6 gr. 5. La ligroïne bouillante la dissout en laissant un résidu jaune et donne une solution de même couleur, qui abandonne par refroidissement, des aiguilles grises imprégnées d'un liquide jaune huileux. Ces aiguilles, purifiées par cristallisation dans le benzène, sont blanches, insolubles dans la soude, fondent à 218-220°, et donnent pour le dosage du chlore :

Matière.....	0,2316
Chlorure d'argent.....	0,6983
Chlore trouvé pour cent.....	74,56
« calculé pour C^6Cl^6	74,73

Le résidu jaune, insoluble dans la ligroïne, est sublimé dans un petit ballon ; on obtient de belles paillettes d'un jaune d'or, solubles dans la soude avec coloration rouge, fondant à 283-290° dans un tube fermé ; elles contiennent :

Matière.....	0,2865
Chlorure d'argent.....	0,6717
Chlore trouvé pour cent.....	57,97
» calculé pour $C^6Cl^4O^2$	57,72

Le parabichlorure de benzène hexachloré a donc été transformé, par l'acide sulfurique contenant de l'anhydride, en benzène hexachloré et quinone tétrachlorée ; comme il s'est dégagé du chlore et de l'acide chlorhydrique, celui ci ne peut provenir que de l'acide sulfurique SO^4H^2 ; on peut donc, en faisant abstraction des produits qui ont pu se former par l'action du chlore sur l'acide ou l'anhydride sulfurique, admettre que la décomposition de C^6Cl^8 a été produite par l'eau :



ACTION DE LA POTASSE CAUSTIQUE.

1°. — Le parabichlorure de benzène hexachloré, en poudre très fine, chauffé pendant deux heures à l'ébullition avec une solution aqueuse de potasse caustique à 20 0/0, n'est pas sensiblement altéré ; cependant, le liquide contient une trace de chlore.

2°. — En chauffant 5 gr. de C^6Cl^8 , dissous dans l'alcool absolu, avec une solution claire de 5 gr. de potasse caustique dans 50 cc. d'alcool absolu, on voit se former, dès que l'ébullition commence, un précipité blanc floconneux qui augmente de plus en plus, pendant que le liquide se colore en brun. Après deux heures d'ébullition au réfrigérant ascendant, on laisse refroidir ; le précipité blanc est recueilli sur un filtre, lavé, séché et dissous à chaud dans le benzène ; par refroidissement de la solution, j'obtiens des aiguilles blanches, insolubles dans la soude, fusibles à 222-223°,5 et contenant :

Matière.....	0,4548
Chlorure d'argent.....	1,3654
Chlore pour cent, trouvé.....	74,24
» calculé pour C^6Cl^6	74,73

La potasse alcoolique réduit donc le parabichlorure de benzène hexachloré en benzène hexachloré.

ACTION DU BENZÈNE EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM ANHYDRE.

Dans une dissolution froide de 14 gr. 8 (1 mol.) de C^6Cl^8 et de 7 gr. 8 (2 mol.) de benzène dans 50 gr. de sulfure de carbone pur, je fais tomber un peu de chlorure d'aluminium anhydre ; il se produit immédiatement un dégagement d'acide chlorhydrique, la température s'élève et le liquide devient rouge brun. En refroidissant, j'ajoute peu à peu et lentement 6 gr. 6 ($\frac{1}{2}$ mol.) de chlorure d'aluminium anhydre ; à la fin, il ne se dégage que très peu d'acide chlorhydrique, même en chauffant pendant quelques minutes à 30-35°.

Le liquide, contenant des grumeaux gélatineux noirâtres, est décomposé par l'eau, avec élévation de température ; après un contact de vingt-quatre heures, l'eau est décantée et le liquide inférieur, abandonné à l'air pour laisser évaporer le sulfure de carbone, donne une masse rouge brique, d'où je sépare, après plusieurs cristallisations, des aiguilles blanches de chlorure de Julin, insolubles dans la soude, fusibles à 220-222°, et donnant à l'analyse :

Matière.....	0,3186
Chlorure d'argent.....	0,9603
Chlore pour cent, trouvé.....	74,53
— — —, calculé pour C^6Cl^6	74,73

Il n'y a donc pas eu combinaison ; le parabichlorure de benzène hexachloré a perdu Cl^2 en se transformant en benzène hexachloré.

ACTION DU CHLORURE D'ACÉTYLE EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM ANHYDRE.

Une dissolution, dans le sulfure de carbone pur, d'une molécule de C^6Cl^8 et de deux molécules de chlorure d'acétyle, est addi-

tionnée peu à peu d'une molécule de chlorure d'aluminium anhydre; l'élévation de température est très faible et il se dégage fort peu d'acide chlorhydrique, même en chauffant le sulfure de carbone à l'ébullition. Une notable proportion du chlorure d'aluminium anhydre reste intacte au fond du ballon; par refroidissement, il se produit des aiguilles blanches et des cristaux jaunes translucides.

Le produit est décomposé par l'eau, séparé, abandonné à l'air pour éliminer le sulfure de carbone et le chlorosulfure de carbone; je retire du résidu, après cristallisation, des aiguilles blanches de benzène hexachloré, insolubles dans la soude, fusibles à 226° et contenant 74,40 o/o de chlore (théorie pour C^6Cl^6 : 74,73).

Sous l'influence du chlorure d'aluminium, le chlorure d'acétyle et le parabichlorure de benzène hexachloré ne se combinent pas; ce dernier perd du chlore et se transforme en chlorure de Julin.

ACTION DE L'ANILINE.

Le parabichlorure de benzène hexachloré ne se combine pas à l'aniline; on obtient une plus ou moins grande quantité de chlorure de Julin, du chlorhydrate d'aniline et des produits noirs incristallisables.

En résumant les propriétés chimiques, nous voyons que, si le parabichlorure de benzène hexachloré est assez stable, il perd facilement du chlore, comme la plupart des produits d'addition, pour se transformer en chlorure de Julin; cette décomposition s'effectue même quand on cherche à le chlorurer en présence du pentachlorure d'antimoine.

L'acide azotique, l'acide sulfurique l'oxydent en le transformant en quinone tétrachlorée.

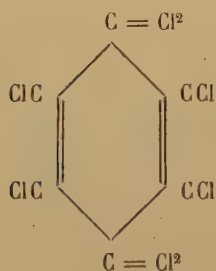
TROISIÈME PARTIE

CONSTITUTION

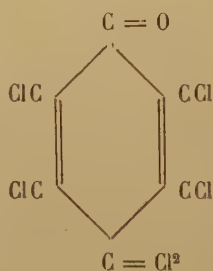
DU

**Parabichlorure de benzène hexachloré,
de l'hexachlorophénol et de la quinone.**

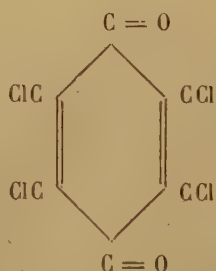
Ces trois corps ont entre eux des relations tellement étroites, qu'il est indispensable de ne pas séparer la discussion de leur formule de constitution. L'hexachlorophénol est le premier chlorure cétolique de la quinone tétrachlorée (tétrachloro-cyclo-hexadiène-dione 1-4), tandis que le parabichlorure de benzène hexachloré en est le second, comme le montrent les formules de constitution :



Parabichlorure
de benzène
hexachloré.

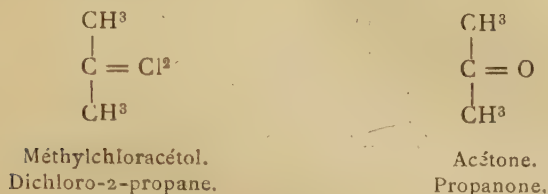


Hexachlorophénol.
Chlorure de pentachloro-
cyclo-hexadiène-one 1-4.

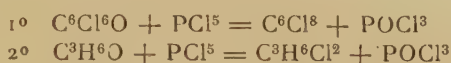


Quinone tétrachlorée.
Tétrachloro-
cyclo-hexadiène-dione 1-4.

Le parabichlorure de benzène hexachloré 1-4 est à l'hexachlorophénol, ce que le méthylchloracétol (dichloro-2-propane), est à l'acétone (1) :



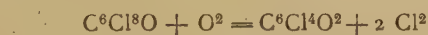
aussi bien par leur formule de constitution, que par leur préparation au moyen du pentachlorure de phosphore :



I. — La décomposition du chlorure de carbone C^6Cl^8 , par la chaleur ou par d'autres réactifs, en benzène hexachloré et chlore :



montre qu'il est un produit d'addition du benzène hexachloré, dans lequel la position des deux Cl est donnée : 1^o par sa transformation en quinone tétrachlorée, sous l'influence des oxydants :

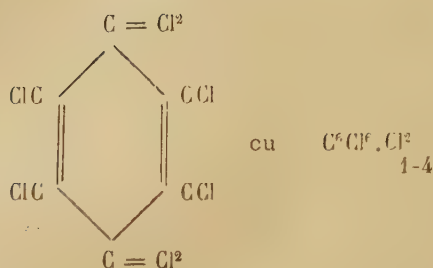


2^o par sa préparation au moyen de la quinone tétrachlorée et du pentachlorure de phosphore :



Les deux atomes d'oxygène de la quinone tétrachlorée, étant placés dans la position 1-4 ou para, on en déduit que ce chlorure de carbone est le *parabichlorure de benzène hexachloré* ou *bichlorure 1-4 d'hexachloro-cyclo-hexadiène* :

(1) CH. FRIEDEL. — *Comptes Rendus de l'Académ. Sc.* XLV, p., 1013.



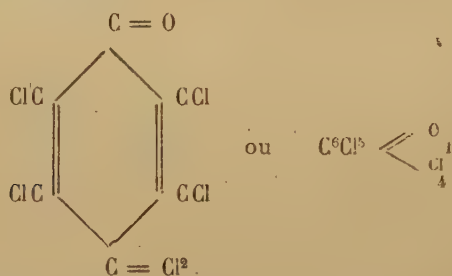
II. — D'une part, la transformation de l'hexachlorophénol sous l'influence du pentachlorure de phosphore :



en chlorure de carbone C^6Cl^8 , dont la constitution vient d'être établie ; d'autre part, la formation de la quinone tétrachlorée, par oxydation de l'hexachlorophénol :



montrent que l'hexachlorophénol est une acétone perchlorée, ayant pour constitution :

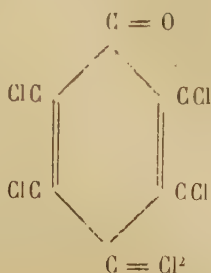


Chlorure de pentachloro-cyclo-hexadiène-one 1-4.

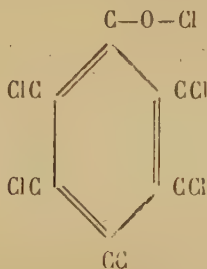
Toutefois, cette formule de constitution mérite d'être discutée, car l'hexachlorophénol se transforme avec la plus grande facilité en pentachlorophénol et ne donne pas d'acétoxime par l'hydroxylamine.

On peut faire deux hypothèses sur la constitution de l'hexa-

chlorophénol et le considérer, soit comme le produit d'addition d'une acétone chlorée :



soit comme un dérivé hypochloreux du benzène hexachloré :

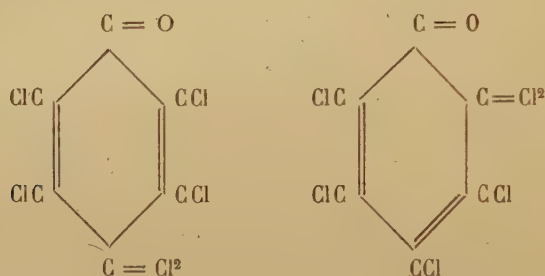


Cette seconde hypothèse avait été admise par Langer, par Bénédict et Schmidt. M. Hugounenq, dans son travail sur les anisols chlorés, s'est borné à reproduire cette formule, non sans penser qu'elle était inexacte, et que ce corps devait être considéré comme une quinone ou un composé acétonique surchloré d'une nature particulière.

En faveur de cette seconde hypothèse, on peut bien invoquer la formation du pentachlorophénol sous l'influence des alcalis, le dégagement de chlore par la chaleur, l'absence de combinaison avec le bisulfite de sodium et l'hydroxylamine. Ces réactions peuvent s'expliquer avec les deux hypothèses, tandis que sa transformation en parabichlorure de benzène hexachloré par le pentachlorure de phosphore, ne peut se comprendre que dans la première hypothèse.

1° Sous l'influence du pentachlorure de phosphore, l'oxygène des acétones est remplacé par Cl^2 . Cette réaction m'a donné le corps C^6Cl^6 , tandis que, dans la seconde hypothèse, il se serait formé seulement du benzène hexachloré.

2° Bénédict et Schmidt ont obtenu, par chloruration du pentachlorophénol en suspension dans l'acide chlorhydrique, un autre hexachlorophénol $\text{C}^6\text{Cl}^6\text{O}$, fusible à 46° , donnant du chlore par la chaleur. Or, d'après la seconde hypothèse, on ne peut avoir qu'un seul corps $\text{C}^6\text{Cl}^6\text{O}$, tandis que la première montre la possibilité d'obtenir deux isomères à doubles liaisons normales :



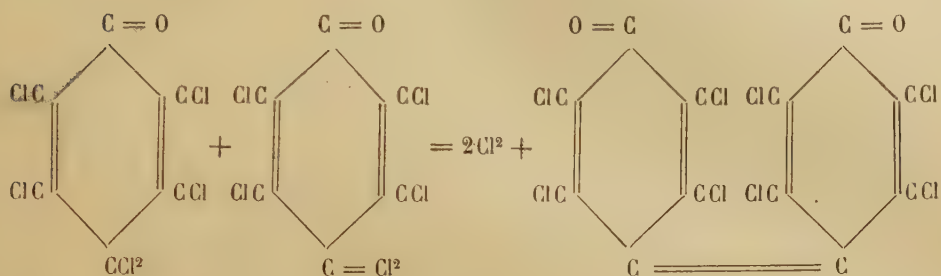
3° S'il avait la constitution d'un dérivé hypochloreux, il ne présenterait pas cette stabilité vis-à-vis un grand nombre de réactifs, par exemple avec la potasse qui ne le décompose pas à froid. Au contraire, ce corps bien défini, parfaitement cristallisé, se rapproche des quinones chlorées, par son aspect, sa couleur, sa transformation facile en quinone tétrachlorée, sa stabilité à la température ordinaire.

4° Les bisulfites alcalins n'étant pas solubles dans les dissolvants de l'hexachlorophénol, il y a beaucoup de raisons pour qu'il ne puisse se produire une combinaison cristallisée.

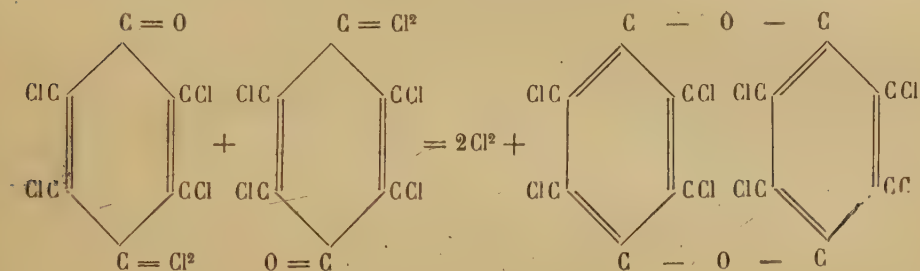
5° L'hexachlorophénol ne contenant pas d'hydrogène et se comportant avec la phénylhydrazine comme une source de chlore, ne peut donner une hydrazone correspondante.

6° La décomposition par la chaleur, en chlore et perchlorodioxydiphénylène, qui a été étudiée par M. Hugounenq, ne

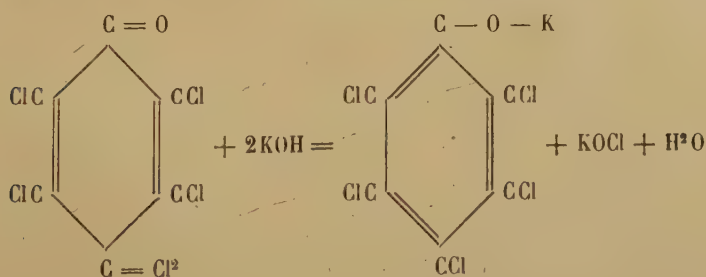
s'effectue qu'à 210°, et s'explique très bien avec la formule acétonique, sans changement de doubles liaisons :



soit avec un changement de doubles liaisons :



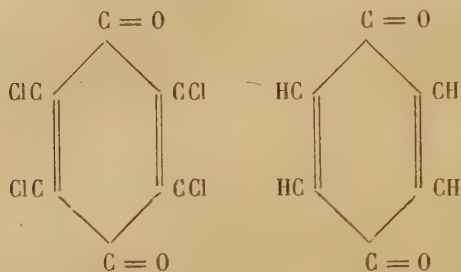
7° La transformation, par les alcalis, de l'hexachlorophénol en pentachlorophénates, réaction qui ne s'opère pas à froid, se conçoit très bien avec un changement de doubles liaisons :



Il en est de même de la formation du pentachlorophénol aux dépens de l'hexachlorophénol, sous l'influence des réduc-

teurs. Ces réactions sont analogues à la transformation de la quinone en hydroquinone.

III. La préparation du parabichlorure de benzène hexachloré, par le pentachlorure de phosphore et le chloranile, permet d'établir d'une façon définitive la constitution de la quinone tétrachlorée et, par suite, de la quinone, qui sont des dicétones :

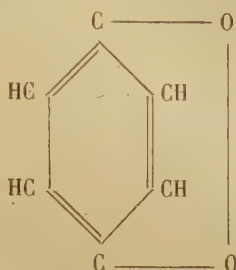


Parmi les nombreuses formules de constitution, qui ont été successivement proposées pour expliquer les propriétés de la quinone en particulier et des quinones en général, deux seulement sont discutées par les chimistes, celles de Fittig et de Græbe.

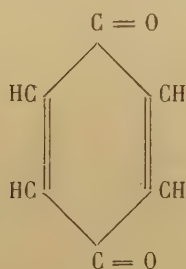
A la suite de ses remarquables travaux sur les quinones, M. Græbe (1), prenant pour point de départ la constitution connue de l'hydroquinone, fait remarquer que les atomes d'hydrogène soudés au carbone, par l'intermédiaire de l'oxygène, sont enlevés par les oxydants et restitués à la quinone dans sa transformation en hydroquinone par les réducteurs. La quinone tétrachlorée, elle-même, peut fixer deux atomes d'hydrogène et être transformée en hydroquinone correspondante, dont les H peuvent être remplacés par de l'éthyle ou de l'acétyle, pour donner des corps très stables, puisqu'ils ne peuvent être transformés en quinone tétrachlorée que sous l'influence des oxydants très énergiques, qui doivent d'abord détruire ces groupements éthyle et acétyle.

(1) *Ann. Liebig*, 1868.

Pour M. Græbe, chaque atome d'oxygène reste uni au carbone par une seule atomicité, et les atomicités libres des deux atomes d'oxygène se satisfont mutuellement; la quinone aurait donc, d'après lui, la constitution :



A l'appui de cette théorie, il faisait valoir, comme principal argument, l'action du pentachlorure de phosphore sur la quinone tétrachlorée à 180°, réaction qui lui avait donné seulement du benzène hexachloré; M. Græbe ajoutait que si la quinone est une dicétone, ayant la constitution donnée par Fittig :



à chaque atome d'oxygène auraient dû se substituer deux atomes de chlore, pour produire un composé de formule C^6Cl^8 ou $C^6Cl^6.Cl^2$.

La préparation de ce chlorure de carbone C^6Cl^8 , que j'ai obtenu par l'action du pentachlorure de phosphore sur la quinone tétrachlorée, montre donc, d'après M. Græbe lui-même, que la principale objection qu'il faisait à la théorie de M. Fittig, peut être invoquée maintenant, en faveur de la constitution dicétonique de la quinone.

Si le parabichlorure de benzène hexachloré n'a pas été obtenu par M. Græbe, c'est que ce chlorure de carbone, produit d'addition du benzène hexachloré, décomposable à 204° en C^6Cl^6 et Cl^2 , se scinde de la même façon, à une température inférieure, en présence du pentachlorure de phosphore ; cette décomposition paradoxale en présence d'un chlorurant énergique se produit aussi à une température bien plus basse, dès $50-60^{\circ}$, par le chlore en présence du pentachlorure d'antimoine.

La théorie de M. Græbe a été battue en brèche par un grand nombre de chimistes ; son auteur (1), dans un mémoire où il discute les travaux de M. J.-U. Nef (2) sur les dérivés bromés de la quinone et dont il n'accepte pas toutes les conclusions, reconnaît que, dans un grand nombre de circonstances, la théorie de Fittig explique beaucoup mieux un certain nombre de réactions, telles que les qualités fortement oxydantes de la quinone et du chloranile, mais qu'il subsiste encore un doute pouvant être seulement dissipé par des réactions chimiques absolument probantes.

En obtenant le parabichlorure de benzène hexachloré, au moyen de la quinone tétrachlorée et du pentachlorure de phosphore, j'ai donc démontré définitivement que la formule Fittig donne la constitution de la quinone, et que celle-ci est une dicétone, peut-être d'une espèce particulière.

(1) *Ann. Chem. Liebigs*, 263, 1891.

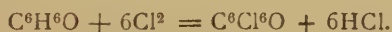
(2) *American Chemical Journal*, 12 (1890) — 13 (1891).

QUATRIÈME PARTIE

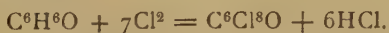
OCTOCHLOROPHÉNOLS, C^6Cl^8O .

(TRICHLORURES DE PENTACHLORO-CYCLO-HEXADIÈNE-ONE)

Dans la préparation de l'hexachlorophénol, par chloruration du phénol en présence du pentachlorure d'antimoine, on termine l'opération lorsqu'on a une augmentation de poids égale à celle qui est indiquée par la transformation théorique du phénol en hexachlorophénol :



En continuant à faire passer du chlore, on constate que le dégagement d'acide chlorhydrique, qui avait beaucoup diminué vers la fin de l'opération, devient bientôt nul. L'absorption de chlore se fait d'abord avec plus de facilité, presque complètement, même à la température de 90-100°, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'augmentation de poids entre deux pesées, faites à quelques heures d'intervalle. On constate alors que le poids de la substance est très légèrement inférieur à celui qui serait donné par la théorie :



c'est-à-dire que, si on a soumis à la chloruration une molécule de phénol (94 gr.), on obtient un peu moins de 372 gr. de pro-

duit, 365 gr. à 368 gr. environ, Lorsqu'on a constaté qu'il n'y a plus d'augmentation de poids, on laisse refroidir jusqu'à ce que la masse soit parfaitement solide, ce qui exige de quatre à cinq jours.

Le produit brun foncé, à cassure cristalline, est pulvérisé, lavé à l'eau acidulée, puis à l'eau ordinaire, pour enlever l'antimoine, séché, et traité au bain-marie bouillant par la moitié de son poids de ligroïne, dans laquelle il est plus soluble que la matière obtenue dans la préparation de l'hexachlorophénol. Par refroidissement, il se forme une masse cristalline rouge-brun, très dure et très dense, qui est purifiée par cinq ou six cristallisations, faites alternativement dans la ligroïne, le benzène et le chloroforme, véhicules dans lesquels la substance est très soluble surtout à chaud, beaucoup moins à froid. Finalement, on obtient une masse cristalline absolument blanche, fusible d'abord à 66,5-69°,5, puis à 68 70°, après une nouvelle cristallisation dans le chloroforme bouillant; cette substance contient :

Matière.....	0,3657
Chlorure d'argent.....	1,1285
Chlore trouvé pour cent.....	76,31
» calculé pour C^6Cl^8O	76,34

Le dosage du chlore correspond bien à la formule C^6Cl^8O ; cependant, la cristallisation diffuse et peu homogène, la fusion qui s'effectue lentement entre des limites de température trop étendues, m'ont fait penser à l'existence de plusieurs isomères, dont le mélange abaisse le point de fusion. Signalés par plusieurs chimistes, par M. Jungfleisch pour les dérivés du benzène, par M. Hugounenq pour les anisols chlorés, ces faits se présentent fréquemment avec les dérivés chlorés du benzène et du phénol; ils ont donné lieu à de nombreuses discussions et souvent empêché la détermination exacte du point de fusion de ces isomères.

La séparation de ces octochlorophénols est rendue fort diffi-

cile par leur trop grande solubilité, surtout à chaud, dans le sulfure de carbone, le chloroforme, le benzène, l'éther anhydre, liquides dans lesquels ils sont aussi solubles les uns que les autres. Pour obtenir des cristaux nets et séparables, il est nécessaire de dissoudre à froid la substance dans la ligroïne ou l'éther de pétrole et de laisser évaporer la solution *très lentement* à température constante; les cristaux obtenus doivent être séparés à la main, un à un, en ayant soin de ne conserver que les pointements ou les cristaux isolés. Cette méthode, quoique fort longue, est la seule qui m'ait permis de séparer nettement et avec certitude ces cristaux d'octochlorophénols.

M. Offret a bien voulu examiner et étudier cristallographiquement un très grand nombre de cristaux d'octochlorophénols, très nets, obtenus par évaporation lente de la solution dans la ligroïne; il a déterminé *trois* types bien distincts d'octochlorophénols. Grâce à ses longues et patientes recherches, je puis décrire trois octochlorophénols, dont deux étaient encore inconnus; je ne saurais trop le remercier

L'octochlorophénol orthorhombique, fusible à 104°, obtenu par Benedikt et Schmidt (1), et que j'ai appelé α , est le plus abondant et le plus facile à séparer.

Le second octochlorophénol orthorhombique, fusible à 89,5-90°, que j'ai désigné par β , se présente sous forme de prismes longs, en biseaux très aplatis, bien moins volumineux que les cristaux précédents, mais facilement séparables à l'état de pureté.

Enfin, le troisième octochlorophénol γ , clinorhombique, fondant à 88-89°, n'existe qu'en très faible proportion dans le mélange et se trouve dans les dernières parties de la cristallisation; il se présente sous forme de prismes courts, rarement nets, enchevêtrés au milieu d'autres cristaux; aussi, leur séparation à l'état de pureté nécessite une étude détaillée de chaque cristal, ce qui, joint à la rareté de cet octochlorophénol

(1) *Monatshefte f. Chem.* — IV, 1883, p. 604.

dans le mélange, ne m'a permis d'en isoler avec certitude que la quantité suffisante pour les analyses et l'étude de quelques réactions ne demandant que très peu de matière.

Les difficultés que j'ai rencontrées dans la séparation de ces octochlorophéno's, la petite quantité de produits purs que j'ai obtenue, ne m'ont pas permis d'en faire une étude aussi complète que je l'aurais désiré ; je me propose de combler cette lacune lorsque j'aurai à ma disposition une plus grande quantité de ces isomères.

Propriétés physiques. — En exceptant la forme cristalline, les propriétés optiques et le point de fusion, les propriétés physiques de ces trois isomères sont à peu près les mêmes.

Complètement insolubles dans l'eau, ces octochlorophénols se dissolvent très bien à froid et surtout à chaud dans le benzène, l'éther anhydre, le sulfure de carbone, le chloroforme, dont les solutions abandonnent par évaporation des cristaux mal formés ; ils sont moins solubles dans la ligroïne et l'éther de pétrole, peu dans l'alcool. Les solutions, saturées à froid, dans la ligroïne ou l'éther de pétrole, permettent d'obtenir, par évaporation lente, des cristaux bien définis.

Le point de fusion de ces octochlorophénols est assez difficile à déterminer exactement, car il suffit d'une trace d'un autre isomère, pour abaisser notablement la température de fusion. Ce fait est surtout très accentué dans le mélange des octochlorophénols, comme on vient de le voir.

Pour vérifier si l'abaissement du point de fusion provient bien réellement, comme je le supposais, du mélange de plusieurs isomères et non d'une matière différente, j'ai pris séparément le point de fusion exact de deux cristaux très purs d'octochlorophénols α et β , que j'ai eu soin de pulvériser très finement et de laisser pendant deux jours dans le vide.

Un mélange à parties égales de ces deux poudres a été fondu sur un verre de montre ; après refroidissement, j'ai pris le point de fusion de la matière blanche, pulvérisée fine-

ment et laissée dans le vide pendant 24 h. Voici les résultats obtenus :

Orthochlorophénol α . —	Point de fusion :	103,5-104°
» β . —	» » »	89,5-90°
Mélange. —	» » »	72-76°

Pour d'autres mélanges, faits avec moins de soin, j'ai obtenu des températures de fusion différentes, variant depuis 65° comme minimum.

Dans ce cas, j'ai toujours constaté que la poudre commence à se tasser et à se ramollir plusieurs degrés avant le commencement de la fusion.

I. — Octochlorophénol A.

Bénédict et Schmidt ont découvert cet octochlorophénol en faisant réagir le chlore sur une solution chaude de pentachlorophénol dans l'acide acétique, et l'ont appelé hexachlorophénol chloré $C^6Cl^8O.Cl.Ci^2$.

J'ai constaté qu'il se forme encore, dans plusieurs circonstances, beaucoup plus facilement que l'hexachlorophénol :

1° En chauffant de l'hexachlorophénol au dessus de 210° en tubes scellés, ou à 160-170° en présence du brôme.

2° Dans l'action du chlore sur le phénol en présence du pentachlorure d'antimoine.

3° Dans la chloruration du phénol en présence du perchlorure de fer anhydre.

L'octochlorophénol α , qui a été obtenu, séparé et purifié comme je l'ai indiqué, fond à 103,5.-104° (R. Bénédict et Schmidt avaient trouvé 102°), et se sublime sans altération si on le maintient fondu à 170-180°. Le dosage du chlore m'a donné les résultats suivants :

Matière.....	0,3483
Chlorure d'argent.....	1,0768
Chlore trouvé, pour cent.....	76,44
« calculé pour C^6Cl^8O	76,34

Sa densité, que j'ai déterminée au moyen d'une solution de boro-tungstate de cadmium, vérifiée à l'aide de la balance de Dalican, est de 2,081 à la température de 23°.

Les cristaux très nets, préparés avec les précautions indiquées, de façon à avoir des faces bien réfléchissantes, ont été examinés par M. Offret :

Système cristallin : Orthorhombique.

Paramètres : $a = 2,0856$ $b = 1$ $c = 0,9429$.

Faces : m g^2 g^1 c^1
 (110) (310) (100) (101)

	Zone :		Observé :	Calculé :
ZONES PRINCIPALES :	$h^1 g^1$	mg^1 (110) (100)	64°23'	(F) (1)
	$(100) (010)$	$g^1 g^2$ (100) (310)	34°49'	34°48'
	pg^1			
	$(001) (100)$	$g^1 c^1$ (100) (101)	65°40'	(F)
ZONES SECONDAIRES :	mc^1			
	$(110) (101)$	me^1 (110) (101)	79°27'	79°45'
	$g^2 c^1$			
	$(310) (101)$	$g^2 c^1$ (310) (101)	»	70°58'

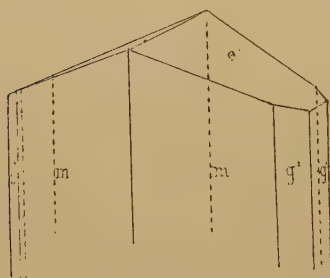


Fig. 4.

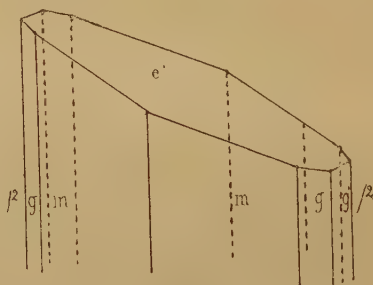


Fig. 5.

« Les cristaux d'octochlorophénol α se présentent généralement sous l'aspect indiqué par la figure 4, c'est-à-dire allongés

(1) La lettre (F) indique les angles fondamentaux utilisés dans le calcul des éléments du cristal.

suivant l'arête $h^1 g^1$ et surmontés d'un toit constitué par les deux faces e^1 (101) et $(\bar{1}01)$ également développées. Sous cette apparence, ils ont nettement l'aspect orthorhombique. Mais il arrive parfois que l'une des deux faces s'est considérablement développée au détriment de l'autre. Cette dernière n'est plus alors représentée que par une facette extrêmement petite ne se prêtant que rarement aux mesures cristallographiques. Cette facette peut même disparaître complètement; au premier abord, les cristaux semblent alors appartenir au système monoclinique (fig. 5), mais la détermination des angles montre l'identité complète de ces deux types ».

Hydrogène naissant. — Bénédikt et Schmidt (1) ont trouvé que l'octochlorophénol est transformé en pentachlorophénol, sous l'influence de l'étain et de l'acide chlorhydrique. J'ai constaté que cette réduction s'opère beaucoup plus facilement que pour $C^6Cl^8O\gamma$.

Chaleur. — L'octochlorophénol α commence à se sublimer vers 170° et se décompose dès $250-255^\circ$, en dégageant du chlore; le résidu contient quelques cristaux de perchlorodioxydiphénylène fusibles à $315-320^\circ$.

Chlore. — Les diverses tentatives que j'ai faites pour fixer du chlore ne m'ont pas donné de produit plus chloré.

Anhydride acétique. — 10 gr. d'octochlorophénol α et 10 gr. d'anhydride acétique, ont été chauffés pendant vingt-quatre heures, à $185-190^\circ$. En ouvrant le tube, il se dégage un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, provenant de l'action du chlore sur l'anhydride acétique; la matière noire, cristalline, imprégnée d'un peu de liquide noir, à odeur du chlorure d'acétyle, est traitée par l'eau, desséchée et dissoute dans le benzène qui laisse un résidu de charbon. Par évaporation de la solution benzénique, il se

(1) *Monatshefte f. Chem.*, IV, 1883, p. 604.

forme des cristaux bruns, qui sont purifiés par plusieurs cristallisations ; finalement, j'obtiens des prismes incolores d'acétate de pentachlorophénol, fondant à 148-149°, donnant pour le dosage du chlore :

Matière.....	0,2771
Chlorure d'argent.....	0,6568
Chlore pour cent, trouvé.....	57,71
» calculé pour $C^6Cl^5O.C^2H^3O$	57,53

Les cristaux, bien nets, déterminés cristallographiquement, sont identiques à ceux de l'acétate de pentachlorophénol déjà décrit.

Pentachlorure de phosphore. — A diverses reprises, j'ai chauffé en tubes scellés, du pentachlorure de phosphore avec l'octochlorophénol α , à des températures variant de 115 à 175°.

Au-dessous de 140°, il n'y a aucune altération ; après trois jours à 140-145°, il s'est produit une très petite quantité de chlorure de Julin et de phosphate de pentachlorophénol ; mais, le dosage du chlore des prismes fusibles à 103-104°, montre que c'est de l'octochlorophénol non altéré.

Après 24 heures à 170-175°, il s'est formé une plus grande proportion de chlorure de Julin et de phosphate de pentachlorophénol ; cependant, je puis retirer plus de la moitié de l'octochlorophénol α non altéré.

Le pentachlorure de phosphore agit donc très difficilement sur l'octochlorophénol ; il se forme du benzène hexachloré, provenant peut-être de la décomposition d'un chlorure de carbone C^6Cl^{10} , non stable, ou décomposé à cette température par le pentachlorure de phosphore, comme je l'ai remarqué pour le parabichlorure de benzène hexachloré.

II. — Octochlorophénol B.

Purifié et isolé par la méthode qui a été décrite, ce corps se présente sous l'aspect de prismes aplatis, incolores, très réfrin-

gents, pouvant atteindre plusieurs centimètres de longueur ; il fond à 89,5-90° lorsqu'il est très pur.

Sa densité, prise au moyen de la solution de boro-tungstate de cadmium, a été trouvée égale à 2,016, à la température de 23°.

L'analyse de la substance, pulvérisée et desséchée, donne les résultats suivants :

I. Matière.....	0,3096
Chlorure d'argent.....	0,9550
II. Matière.....	0,5100
Acide carbonique	0,3625
Eau.....	0,0074
III. Matière.....	0,5063
Acide carbonique	0,3533
Eau.....	0,0085

ou, en centièmes :

	Trouvé :			Calculé pour : C ⁶ Cl ⁸ O
	I	II	III	
Cl.....	76,28	»	»	76,34
C.....	»	19,03	19,38	19,35
H.....	»	0,18	0,16	0,00

Le poids moléculaire a été déterminé dans le benzène :

Point de congélation du benzène.....	5°,25
» » » après dissolution.....	4°,10
Poids de benzène.....	28,695
Substance	2,3408

d'où :

$$M = 49 \frac{2,3408 \times 100}{28,695 \times 1,15} = 347,6$$

Calculé pour C⁶Cl⁸O..... 372

L'étude cristallographique a été faite par M. Offret, qui me communique la note suivante :

Système cristallin : Orthorhombique.

Paramètres : a = 3,8163 b = 1 c = 0,5957.

Faces : m g^1 $b_{\frac{1}{3}}^1 b_{\frac{1}{5}}^1 g^1$ e^3
 (110) (100) (411), (211)

Il existe un clivage très facile suivant g^1 (100).

Zone :		Observé :	Calculé :
ZONES PRINCIPALES :	$\left. \begin{array}{l} h^1 g^1 \\ (010) (100) \end{array} \right\}$	mg^1 (110) (100)	75°19' (F)
	$\left. \begin{array}{l} pg^1 \\ (001) (100) \end{array} \right\}$	$g^1 e^1$ (100) (101)	» 81°71'
	$\left. \begin{array}{l} ph^1 \\ (001) (010) \end{array} \right\}$	$h^1 a^1$ (010) (011)	» 59°13'
ZONES SECONDAIRES :	$\left. \begin{array}{l} g^1 a^1 \\ (100) (011) \end{array} \right\}$	$g^1 (b_{\frac{1}{3}}^1 b_{\frac{1}{5}}^1 g^1)$ (100) (411)	61°50' 61°48'
		$g^1 e^3$ (100) (211)	74°33' 74°59'
	$\left. \begin{array}{l} mb_{\frac{1}{3}}^1 b_{\frac{1}{5}}^1 g^1 \\ (110) (411) \end{array} \right\}$	$mb_{\frac{1}{3}}^1 b_{\frac{1}{5}}^1 g^1$ (110) (411)	56°13' (F)
		me^1 (110) (101)	» 87°45'
	$\left. \begin{array}{l} me^3 \\ (110) (211) \end{array} \right\}$	me^3 (110) (211)	» 65°38'



Fig. 6.

« Les faces du prisme m (110) sont très développées, elles atteignent 5 ou 6 millimètres de hauteur et 3 ou 4 millimètres de largeur. Grâce aux précautions prises pendant la cristallisation, elles sont admirablement réfléchissantes.

« La brachypinacoïde g^1 (100) est à l'état de troncature parfois assez développée.

« La brachypyramide $b \frac{4}{3} b \frac{4}{5} g^4 (411)$ est assez développée et donne des images parfaites.

« Enfin la brachypinacoïde $(b \frac{1}{2} b \frac{4}{4} g^4) (311)$ ne se présente que sur les cristaux assez volumineux à l'état de petite face généralement assez médiocre. Mais la détermination de cette face se fait néanmoins très exactement à cause de sa position dans deux zones ».

« *Propriétés optiques.* — Signe négatif (—).

INDICES PRINCIPAUX :	$n_g(1) =$	»
	$n_m =$	1,646
	$n_p =$	1,626

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Chaleur. — Il fond à $89,5-90^{\circ}$ en un liquide incolore, qui se volatilise en donnant un liquide jaune et se décompose dès 235° en dégageant du chlore ; après refroidissement, il reste un mélange de corps visqueux et de quelques cristaux fusibles vers $310-320^{\circ}$, paraissant être du perchlorodioxydiphénylène

Hydrogène naissant. — De l'octochlorophénol, finement pulvérisé, est mis dans un ballon avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique ; on chauffe vers $50-60^{\circ}$ et on laisse en contact pendant 48 heures, en ajoutant de l'acide chlorhydrique de temps en temps.

Le produit de la réaction est recueilli sur un filtre, lavé, séché et dissous dans le benzène chaud ; la solution abandonne par refroidissement des aiguilles blanches fusibles à $185-186^{\circ}$, solubles dans la soude, et contenant :

Matière.....	0,3181
Chlorure d'argent.....	0,8547
Chlore pour cent, trouvé.....	66,44
» » » calculé pour $C^6Cl^5.OH$	66,60

(1) Suivant l'usage adopté par les cristallographes français, nous désignons par n_g (grand), n_m (moyen), n_p (petit), les trois indices principaux de réfraction de la substance.

De même que pour l'octochlorophénol α , l'étain et l'acide chlorhydrique le réduisent donc en pentachlorophénol.

Chlore. — L'octochlorophénol β ne se combine pas avec le chlore.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE DE NORDHAUSEN.

On mélange 100 gr. d'acide sulfurique à 30 o/o d'anhydride et 10 gr. d'octochlorophénol β finement pulvérisé. La substance se dissout partiellement ; mais, il faut chauffer pendant quelque temps à 50-60°, pour avoir une dissolution à peu près complète ; bientôt, on voit se former quelques aiguilles blanches qui augmentent peu à peu, pendant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique.

Après 24 heures de contact, le liquide est additionné, avec précaution, d'acide sulfurique étendu d'un quart de son poids d'eau et refroidi ; lorsqu'une nouvelle addition d'acide ne détermine plus d'élévation sensible de la température, on verse le liquide dans une grande quantité d'eau : il se forme un précipité blanc-jaunâtre, qui est recueilli par filtration, lavé, séché et purifié successivement dans le benzène et l'éther de pétrole.

On obtient des cristaux aplatis, très légèrement jaunâtres, possédant une odeur camphrée ; ils fondent à 87,5-88°,5, et fournissent à l'analyse :

I. Matière.....	0,3734
Chlorure d'argent.....	1,0108
II. Matière.....	0,2879
Chlorure d'argent.....	0,7784
III. Matière.....	0,4486
Acide carbonique.....	0,3624
Eau.....	0,0081
IV. Matière.....	0,5023
Acide carbonique.....	0,4211
Eau.....	0,0082

Soit, calculé en centièmes :

	Trouvé :			
	I	II	III	IV
Cl.....	66,94	66,86	»	«
C.....	»	»	22,04	22,86
H.....	»	»	0,20	0,18

La théorie exige :

	Calculé pour : C ⁶ Cl ⁶ O ² .
Cl.....	67,19
C.....	22,71
H.....	0,00

Le poids moléculaire a été déterminé dans le benzène :

Point de congélation du benzène.....	5°,25
« après dissolution.....	4°,41
Poids du benzène.....	37,4374
Substance.....	1,9429

D'où :

$$M = 49 \frac{1,9429 \times 100}{37,4374 \times 0,84} = 302,7$$

Calculé pour C⁶Cl⁶O²..... 317

Très soluble dans le benzène, le chloroforme, l'éther, un peu moins dans la ligroïne et l'éther de pétrole, ce corps est complètement insoluble dans l'eau.

Cette substance n'est pas la dicétone C⁶Cl⁶O², hexachloro-p-dicéto-R-hexène, de MM. Zincke et Fuchs (1). En effet, par l'action de la chaleur ou de l'acide acétique bouillant, elle n'est pas décomposée en chlore et quinone tétrachlorée, transformations que subit la dicétone de MM. Zincke et Fuchs.

La petite quantité de matière que j'ai pu préparer ne m'a pas permis d'effectuer assez d'expériences pour déterminer

(1) *Ann. d. Chemie J. Liebig*, 267 (1892), p. 1.

ses propriétés chimiques et sa constitution ; toutefois, il est fort probable que ce corps $C^6Cl^6O^2$, est un dichlorure de tétrachloro-cyclo-hexadiène-dione, car en chauffant 5 gr. de ce corps avec du pentachlorure de phosphore, pendant 20 heures à $135-140^\circ$, j'ai obtenu, après décomposition par l'eau : 1° Du produit non transformé ; 2° Du benzène hexachloré, provenant peut-être de la décomposition d'un chlorure de carbone, produit d'addition de C^6Cl^6 ; 3° De l'octochlorophénol caractérisé par le dosage du chlore ; 4° Une matière phosphorée ayant l'aspect du phosphate de pentachlorophénol. Je me propose de continuer l'étude de ce nouveau corps, $C^6Cl^6O^2$.

ACTION DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE.

En chauffant en tube scellé, pendant 24 h. à $185-190^\circ$, 10 gr. d'octochlorophénol β et 10 gr. d'anhydride acétique, on obtient, après refroidissement, une masse solide noire, imprégnée d'un liquide noir.

A l'ouverture du tube, il se dégage un peu plus d'un litre de gaz contenant environ 25 % d'acide chlorhydrique, 50 % d'acide carbonique, 15 % d'oxyde de carbone absorbable par le sous-chlorure de cuivre ammoniacal et combustible avec une flamme bleue. Ces gaz proviennent de l'action du chlore sur l'anhydride acétique.

Le tube contient une matière noire, imprégnée d'un peu de liquide à odeur de chlorure d'acétyle, fumant à l'air ; après évaporation, la substance est traitée par le benzène, qui laisse un résidu de charbon. Les cristaux, très colorés, obtenus par évaporation de la solution benzénique, sont purifiés par de nouvelles cristallisations ; j'obtiens finalement des cristaux incolores, fondant à $149,5-150^\circ,5$, pour lesquels l'analyse donne :

Matière.....	0,2975
Chlorure d'argent.....	0,6884
Chlore pour cent, trouvé.....	57,22
» » » calculé pour $C^6Cl^6O.C^2H^3O$.	57,53

L'acétate de pentachlorophénol obtenu a été caractérisé par l'étude cristallographique de cristaux nets, obtenus par évaporation très lente de la solution benzénique.

ACTION DU CHLORURE DE BENZOYLE EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM.

A une dissolution de 15 gr.5 (1 mol.) d'octochlorophénol β et de 25 gr. (2 mol.) de chlorure de benzoyle dans 50 gr. de sulfure de carbone pur, j'ajoute peu à peu 5 gr. 3 de chlorure d'aluminium anhydre. Il se dégage très peu d'acide chlorhydrique, même en chauffant quelque temps à 35-40° et le liquide devient noirâtre.

Malgré cette apparence de réaction, l'octochlorophénol β n'a pas été transformé; après traitement par l'eau, j'ai séparé du chlorure de benzoyle, de l'acide benzoïque et de l'octochlorophénol.

ACTION DU PENTACHLORURE DE PHOSPHORE.

L'octochlorophénol β , chauffé à diverses températures avec le pentachlorure de phosphore, donne les mêmes résultats que l'octochlorophénol α , c'est-à-dire du chlorure de Julin et une matière phosphorée paraissant être du phosphate de pentachlorophénol; cependant, la décomposition est très faible et commence seulement vers 160°.

Le benzène hexachloré provient probablement de la décomposition d'un chlorure de carbone C^6Cl^{10} .

Dans une expérience, où la température avait été maintenue à 170-175° pendant 24 heures, j'ai constaté qu'une partie de l'octochlorophénol β , avait été transformée en sa modification isomérique α . Cette transformation ne s'était pas produite à 160-165°.

Octochlorophénol Г.

Dans le mélange des octochlorophénols, cet isomère ne se rencontre qu'en très faible proportion, en cristaux aussi longs que larges, rarement isolés, difficilement séparables à l'état de pureté; aussi, l'étude que j'ai faite de ce corps est-elle très incomplète et se borne à peu près à la détermination de sa formule et à l'étude de ses propriétés physiques.

Un cristal bien pur, étudié au goniomètre, puis pulvérisé et séché dans le vide, fond à 88-89°.

Sa densité, prise à l'aide de la solution de boro-tungstate de cadmium, vérifiée avec la balance de Dalican, est de 2,058 à la température de 23°.

Quelques cristaux bien déterminés, pulvérisés et desséchés, donnent à l'analyse :

I. Matière	0,1787
Chlorure d'argent.....	0,5533
II. Matière	0,2676
Chlorure d'argent.....	0,8259
III. Matière	0,4548
Acide carbonique.....	0,3234
Eau.....	0,0039

ou, en centièmes :

	Trouvé :			Calculé pour : C ⁸ Cl ⁸ O
	I	II	III	
Cl.....	76,55	76,32	»	76,34
C.....	»	»	19,39	19,35
H.....	»	»	0,07	0,00

Le poids moléculaire a été déterminé dans le benzène :

Point de congélation du benzène.....	5,25
» » après dissolution.....	4,32
Poids du benzène.....	27,0198
Substance.....	1,8114

$$M = 49 \frac{1,8114 \times 100}{27,0198 \times 0,93} = 352,3$$

Calculé pour C^8Cl^8O 372

M. Offret en a fait l'étude cristallographique et me communique les résultats suivants :

Système cristallin : Monoclinique.

Angle des axes : $zx = 123^{\circ}26'$.

Paramètres des axes : $a = 0,8996$ $b = 1$ $c = 1,2060$.

Faces : h^1 m g^3 g^1 p a^1 e^2 b^1
 (100) (110) (120) (010) (001) ($\bar{1}01$) (012) ($\bar{1}12$).

	Zone :	Observé :	Calculé :
ZONES PRINCIPALES :	$\left. \begin{array}{l} h^1g^1 \\ (100) (010) \end{array} \right\}$	$mh^1 = (110) (100)$	$36^{\circ}54'$ (F)
		$g^1g^3 = (010) (120)$	$33^{\circ}58'$ $33^{\circ}40'$
	$\left. \begin{array}{l} ph^1 \\ (001) (100) \end{array} \right\}$	$ph^1 = (001) (100)$	$56^{\circ}34'$ (F)
		$h^1a^1 = (\bar{1}00) (\bar{1}01)$	$46^{\circ}35'$ (F)
ZONES SECONDAIRES :	$\left. \begin{array}{l} pg^1 \\ (001) (010) \end{array} \right\}$	$g^1e^2 = (010) (012)$	$63^{\circ}19'$ $63^{\circ}17'$
	$\left. \begin{array}{l} pm \\ (001) (110) \end{array} \right\}$	$pm (001) (110)$	$64^{\circ}4'$ $63^{\circ}51'$
		$pb^1 (001) (\bar{1}12)$	$49^{\circ}59'$ $50^{\circ}2'$
	$\left. \begin{array}{l} g^3e^2 \\ (120) (012) \end{array} \right\}$	$g^3e^2 (120) (012)$	» $49^{\circ}42'$
		$g^3b^1 (120) (\bar{1}1\bar{2})$	» $73^{\circ}46'$
	$\left. \begin{array}{l} ma^1 \\ (110) (10\bar{1}) \end{array} \right\}$	$a^1b^1 (\bar{1}01) (\bar{1}12)$	» $66^{\circ}37'$
		$ma^1 (110) (10\bar{1})$	» $80^{\circ}26'$

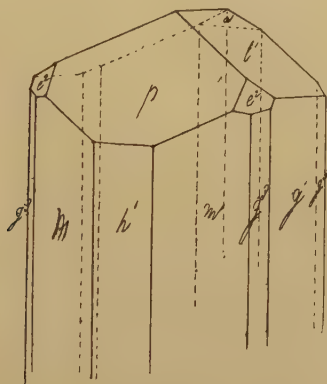


Fig. 7.

« Les cristaux d'octochlorophénol γ , ainsi que le montre la figure ci-jointe (Fig. 7.) et l'étude cristallographique, sont très

nettement différents des cristaux d'octochlorophénol β . Aucune identification n'a été possible entre ces deux types que rapprochent leurs points de fusion et leurs densités très voisins. »

PROPRIÉTÉS OPTIQUES

1° Orientation de l'ellipsoïde des indices.

« Le plan des axes optiques est parallèle à g^1 (010), qui est par suite perpendiculaire à n_m (1).

Dans ce plan g^1 (010) l'axe n_g qui constitue l'une des deux directions d'extinction est à 3° de l'arête h^1g^1 (100) (010) dans l'angle *obtus* ph^1 (001) (100).

2° Constantes optiques.

Indices principaux :	Biréfringer ces principales :
$n_g = 1,696$	$n_g - n_p = 0,077$
$n_m = 1,688$	$n_g - n_m = 0,008$
$n_p = 1,619$	$n_m - n_p = 0,069$

Le signe de la substance est négatif (—).

L'angle $2E$ (mesuré) des axes optiques dans l'air et l'angle $2V$ (calculé) des axes optiques dans la substance, sont :

$2E$	$2V$
$65^\circ 59'$	$37^\circ 38'$

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Soumis à l'action de la chaleur, il fond à $88-89^\circ$, commence à se sublimer vers 200° , en donnant des cristaux blancs ; on peut même le sublimer complètement et sans décomposition, en le chauffant au bain d'huile à $220-230^\circ$.

Mais, si on élève graduellement la température, on constate qu'il commence à se dégager du chlore vers 260° ; il reste un

(1) Voir la note de la page 119.

résidu jaune contenant des corps huileux ou solides, facilement solubles dans le benzène, et quelques cristaux insolubles à 318-322°, très probablement du perchlorodioxydiphénylène.

La décomposition par la chaleur, qui s'effectue seulement vers 260°, différencie nettement l'octochlorophénol γ de l'octochlorophénol β , celui-ci se décomposant dès 235°. Du reste, la forme cristalline et les constantes optiques, montrent que ces deux isomères sont des corps différents, que rapprochent seulement leurs points de fusion et leurs densités très voisins.

L'octochlorophénol γ est réduit en pentachlorophénol par l'étain et l'acide chlorhydrique, mais cette réduction se fait beaucoup plus difficilement et plus lentement que pour ses isomères.

Ces trois octochlorophénols ont quelques propriétés identiques, qui sont aussi communes à l'hexachlorophénol :

1° Réduction en pentachlorophénol par l'étain et l'acide chlorhydrique.

2° Décomposition par la chaleur en chlore et produits contenant du perchlorodioxydiphénylène.

3° Formation d'acétate de pentachlorophénol, avec l'anhydride acétique.

Il est bon d'ajouter que ces octochlorophénols isomères sont beaucoup plus stables que l'hexachlorophénol.

Ces réactions communes montrent que ces corps sont des acétones perchlorées, différant de l'hexachlorophénol par Cl^2 , par conséquent des trichlorures de pentachloro-cyclo-hexadiène-one, dans lesquels il reste à déterminer la position des trois atomes de chlore.

CONCLUSIONS

I. — *a.* — L'hexachlorophénol se produit par chloruration :

1^o du phénol en présence du pentachlorure d'antimoine.
Cette réaction m'a permis de donner une méthode économique de préparation de ce corps.

2^o du phénol en présence du perchlorure de fer anhydre.

3^o du pentachlorophénol en suspension dans l'acide chlorhydrique, chauffé à 80-90°.

4^o du pentachlorophénol en solution acétique, au soleil.

b. — J'ai obtenu l'heptachloraphénol α (bichlorure de pentachloro-cyclo-hexadiène-one 1-4), en chlorurant à froid le pentachlorophénol en suspension dans l'acide chlorhydrique.

c. — L'hexachlorophénol, chauffé en vase clos, seul ou en présence du chlore, se décompose vers 210° en perchlorodioxydiphénylène et chlore ; celui-ci se combine à une partie du produit non encore transformé pour produire de l'otochlorophénol α . Le brome et l'iode abaissent la température de décomposition de l'hexachlorophénol en perchlorodioxydiphénylène. Il se forme, avec le premier de l'octochlorophénol, avec le second du chlorure d'iode.

d. — L'acide azotique, l'acide sulfurique, l'eau, la solution aqueuse d'acide chlorhydrique, oxydent l'hexachlorophénol et le transforment en quinone tétrachlorée.

Les deux premières réactions permettent de préparer, avec un rendement théorique, de la quinone tétrachlorée chimiquement pure.

e. — Chauffé avec certains corps, l'hexachlorophénol agit comme source de chlore ; il transforme le benzène en benzène monochloré, l'alcool en aldéhyde et chlorure d'éthyle, l'alcool benzylique en chlorure de benzyle et acide benzoïque.

f. — Les anhydrides d'acides réagissent sur l'hexachlorophénol, à une température supérieure à 160°, pour produire les éthers correspondants du pentachlorophénol. Cette réaction m'a permis de préparer l'acétate, le propionate, le butyrate et le benzoate de pentachlorophénol.

g. — Chauffé à 160-165°, avec très peu de chlorure d'aluminium, l'hexachlorophénol donne une combinaison organo-métallique, que l'eau décompose en pentachlorophénol et quinone tétrachlorée. A 170-175°, il se produit de l'oxychlorure de carbone et du benzène hexachloré.

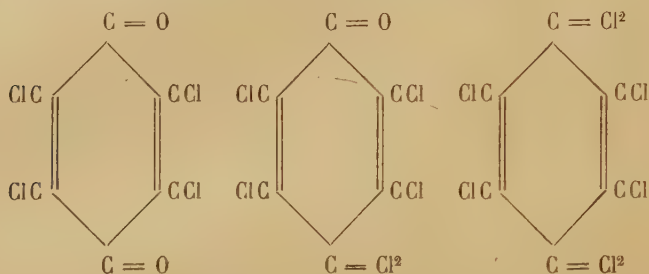
En présence du sulfure de carbone, j'ai obtenu du pentachlorophénol, et un nouveau corps, le carbonate de phényle perchloré, $\text{CO}(\text{O.C}^6\text{Cl}_5)^2$

h. — Le méthode de synthèse de MM. Friedel et Crafts, au moyen du chlorure d'aluminium, m'a donné avec les chlorures d'acides et l'hexachlorophénol, les éthers du pentachlorophénol que j'avais déjà obtenus par l'action des anhydrides d'acides sur l'hexachlorophénol.

II. — Le pentachlorure de phosphore transforme l'hexachlorophénol, aussi bien que la quinone tétrachlorée, en un nouveau chlorure de carbone, le parabichlorure de benzène hexachloré. Il se produit en même temps du phosphate de pentachlorophénol.

Décomposé, dès 204°, en chlore et benzène hexachloré, le parabichlorure de benzène hexachloré se transforme, par oxydation, en quinone tétrachlorée.

III. — J'ai déterminé la constitution du parabichlorure de benzène hexachloré, de l'hexachlorophénol α et de la quinone tétrachlorée, dont les relations sont très étroites : l'hexachlorophénol (chlorure de pentachloro-cyclo-hexadiène-one 1-4) est le premier chlorure cétolique de la quinone tétrachlorée (tétrachloro-cyclo-hexadiène-dione 1-4), tandis que le parabichlorure de benzène hexachloré en est le second :



La formation du parabichlorure de benzène hexachloré, par le pentachlorure de phosphore et la quinone tétrachlorée, montre que la quinone doit être considérée comme une dicétone, peut-être d'une espèce particulière.

IV. — La chloruration complète du phénol en présence du pentachlorure d'antimoine m'a donné un mélange d'octochlorophénols, d'où j'ai séparé trois isomères :

- 1° L'octochlorophénol α , orthorhombique, fusible à 104°.
 - 2° L'octochlorophénol β , orthorhombique, fusible à 90°.
 - 3° L'octochlorophénol γ , clinorhombique, fusible à 88°-5.
- qui sont des trichlorures de pentachloro-cyclo-hexadiène-one.

L'acide pyrosulfurique transforme l'octochlorophénol β en une nouvelle dicétone perchlorée, C⁶Cl⁶O², fusible à 87,5-88°-5.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Thermochimie.

Vu et approuve :

Paris, le 1^{er} avril 1895.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 1^{er} avril 1895.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

